

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÉSSICA JAKUBIAK BENTO

ESTUDO DA INVERSÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO MODELO

CURITIBA

2014

JÉSSICA JAKUBIAK BENTO

ESTUDO DA INVERSÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO MODELO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Fernando Lima Luz Junior; Prof. Dr. Carlos I. Yamamoto e Prof^a. Dra. Regina Weinschutz

CURITIBA

2014

B478e

Bento, Jéssica Jakubiak

Estudo da inversão de emulsões de petróleo modelo/ Jéssica Jakubiak
Bento. – Curitiba, 2014.
117f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2014.

Orientador: Luiz Fernando Lima Luz Junior – Co-orientador: Regina
Weinschutz; Carlos I. Yamamoto.
Bibliografia: p. 112-117.

1. Emulsões. 2. Petróleo - Prospeção. 3. Viscosidade. I. Universidade
Federal do Paraná. II. Luz Junior, Luiz Fernando Lima. III. Weinschutz, Regina
. IV. Yamamoto, Carlos I. V. Título.

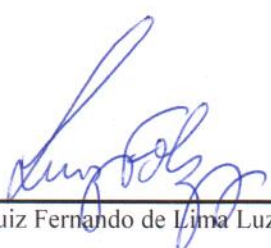
CDD: 622.18282



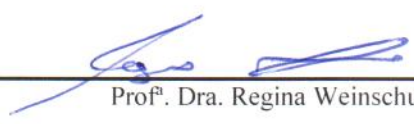
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ao primeiro dia do mês de dezembro de 2014, no Auditório do CEHPAR (Centro de Hidráulica e Hidrologia Professor Parigot de Souza) no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a sexagésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Luiz Fernando de Lima Luz Junior (PPGEQ/UFPR), Regina Weinschutz (DEQ/UFPR), Alexandre Ferreira Santos (PPGEQ/UFPR) e Pedro Henrique Hermes de Araujo (DEQ/UFSC). Às 09h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Jéssica Jakubiak Bento** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Estudo da Inversão de Emulsões de Petróleo Modelo*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela ALOCUÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

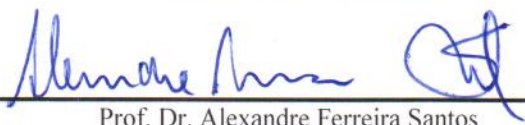
Curitiba, 01 de dezembro de 2014.



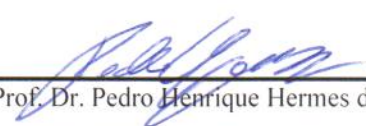
Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior
(PPGEQ/UFPR) – Orientador



Prof.ª Dra. Regina Weinschutz
(DEQ/UFPR) – Coorientadora



Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos
(PPGEQ/UFPR) – Membro Titular Interno



Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araujo
(DEQ/UFSC) – Membro Titular Externo

AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu força e sabedoria.

A meu pai pelo amor prestado em todos os momentos da minha vida.

A minha mãe Lúcia, pelo amor, companheirismo e dedicação em todas as horas.

Aos meus Orientadores, Professores Doutores Regina Weinschutz e Luiz Fernando pela ajuda, discussões, correções, tempo, dedicação, e paciência, dados a mim, o que me motivou a fazer este trabalho.

À aluna de Iniciação Científica, Marcelle, pelo apoio e prestatividade nas atividades.

Aos futuros Mestres e Doutores, usuários do Emultec, que fizeram deste um agradável ambiente de trabalho.

Aos colegas Luana, Rafael e Gerson, do PPGEAL, pela ajuda e pela recepção.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, PRH-24, PPGEQ e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Aos laboratórios EMULTEC, LACAUT, LACTA e LPEI pela utilização de sua infraestrutura ao meu trabalho.

Ao PPGEQ e à UFPR pela oportunidade de realizar o Mestrado.

A todos que contribuíram de alguma forma na realização desse trabalho.

RESUMO

O crescimento da produção de petróleo e as descobertas de poços com óleo pesado se tornaram um desafio às refinarias, pois a viscosidade destes óleos é muito superior àqueles para os quais as plantas foram projetadas. Em meio natural, petróleo e água encontram-se geralmente em duas fases separadas. Porém, ao realizar-se a extração em poços de petróleo ocorre a formação de emulsões água em óleo (A/O). Estas têm alta viscosidade, aumentando a perda de carga no escoamento, reduzindo a produção e aumentando os custos de produção. Diante disto, inúmeras pesquisas têm sido realizadas para solucionar este quadro e uma alternativa é a inversão das emulsões dos petróleos, transformando-as em emulsões óleo em água, O/A, reduzindo assim a viscosidade. Neste estudo verificou-se a possibilidade de inversão de emulsões de petróleo modelo com adição de tensoativos, lipofílicos e hidrofílicos, Span 60 e Tween 80, respectivamente. A fase oleosa é uma mistura de n-heptano e tolueno, e a fase aquosa água destilada. Para obtenção das emulsões água/óleo utilizou-se um homogeneizador a 10000 rpm, com a adoção de três diferentes métodos, sendo um de emulsificação direta e os outros dois de emulsificação dinâmica. A inversão realizada é do tipo catastrófica, verificada através da medida de condutividade. A pesquisa foi realizada em duas etapas: em batelada e em sistema contínuo, sendo o primeiro sob agitação mecânica e o segundo com Ultrassom. Estas duas formas de energia geram as gotas de emulsão da mesma forma, por cisalhamento e turbulência. A análise de viscosidade, dos testes em batelada, mostrou redução de até três ordens de grandeza em seu valor. Para visualizar os efeitos da inversão foi realizada microscopia das amostras. Verificou-se uma redução do diâmetro das gotas no ponto de inversão e um aumento da viscosidade neste ponto; após há um acréscimo do tamanho do diâmetro e redução de viscosidade. Segundo a análise estatística, a interferência significativa no ponto de inversão se dá pelo caráter do tensoativo, quanto mais lipofílico, mais tardia é a troca de fases. Em sistema contínuo, notou-se um aumento do diâmetro das gotas quando a emulsão passa pelo Ultrassom e a redução de uma ordem de grandeza na viscosidade das emulsões.

Palavras-chave: *inversão, petróleo, emulsão, catastrófica, ultrassom.*

ABSTRACT

The growth of oil production and the discoveries of heavy oil well became a challenge for the refineries, the viscosity of these oils is greater than those for which the plants were designed. In natural environment, oil and water are usually splitted into two phases. However, during the extraction from the oil wells, the emulsions water into oil (W/O) are formed. These are highly viscous, which increases the pressure drop over flow, reduces production and increases costs. By the way, a large number of studies has been conducted to solve this problem and one of this way is the inversion of the emulsions, turning them into oil into water emulsions, O/W, thereby the viscosity reduces. In the present study, it was verified the possibility of inversion these emulsions with addition of surfactants, both hydrophilic as lipophilic, Span 60 and Tween 80, respectively. The oil phase is a mixture of n-heptane and toluene and aqueous phase distilled water. To obtain the water / oil emulsions were used a homogenizer/mixer at 10,000 rpm, with adoption of three different methods, one being direct emulsification and the other two dynamic emulsification. The inversion done is the type catastrophic verified by measuring conductivity. The research was conducted in two stages: in batch and in continuous process. The first is mechanic stirring and the second with ultrasound, these two forms of energy form the droplets emulsions similarly, shear and turbulence. The analysis showed viscosity reduction of up to three orders of magnitude its value. In addition to visualize the phenomena some microscopy assays were performed. There was a reduction in droplet diameter at the point of inversion and an increase in viscosity at this point, but after there is an increase in diameter size, and viscosity reduction. In short, it was found that significant interference to the point of reversal is caused by the nature of the surfactant, the more lipophilic is the later phase switching. In continuous system, was noted a increased diameter of the droplets when the emulsion passes by Ultrasound and a reduction of one order of magnitude in viscosity of the emulsions.

Keywords: *inversion, oil, emulsion, catastrophic, ultrasound.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CURVATURA EM MACROEMULSÕES E MICROEMULSÕES, RESPECTIVAMENTE.....	20
FIGURA 2. EMULSÕES SIMPLES, TIPOS O/A E A/O; EMULSÕES MÚLTIPLAS, TIPOS A/O/A E O/A/O.....	21
FIGURA 3. MAPA DE TRANSIÇÕES DE FASES,OU AINDA PROTOCOLO DE WINSOR, COM VARIAÇÕES DE HLD E RAZÕES ÁGUA/ÓLEO.	31
FIGURA 4. DEMONSTRAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA CONDUTIVIDADE EM UMA EMULSÃO, CONFORME SUA FASE CONTÍNUA.....	37
FIGURA 5 - PROCESSOS DE QUEBRA DE EMULSÃO.	38
FIGURA 6. ESTRUTURA MOLECULAR DO SPAN 60.....	41
FIGURA 7. ESTRUTURA MOLECULAR DO TWEEN 80.	41
FIGURA 8. RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE MOLÉCULAS DE TENSOATIVO LIVRE E DE MOLÉCULAS DE TENSOATIVOS AGREGADAS EM MICELAS COM A CONCENTRAÇÃO TOTAL DE TENSOATIVO.....	43
FIGURA 9. AGITADOR SILVERSON LR4T.....	46
FIGURA 10. AGITADOR ULTRASSÔNICO UIP500HD.....	47
FIGURA 11. CONDUTIVÍMETRO CG 1800.....	47
FIGURA 12. VISCOSÍMETRO BROOKFIELD DV II + PRO ACOPLADO AO BANHO TERMOSTÁTICO.....	48
FIGURA 13. MICROSCÓPIO ZEISS.....	49
FIGURA 14. FORMA DA ANÁLISE DE ESTABILIDADE.	51
FIGURA 15. FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DAS ETAPAS DO TRABALHO.....	53
FIGURA 16. INVERSÃO DINÂMICA.....	55
FIGURA 17. FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO SISTEMA CONTÍNUO COM ULTRASSOM UTILIZADO NA ETAPA II.....	58
FIGURA 18. SISTEMA UTILIZADO NA ETAPA II. EM VERDE ESTÁ INDICADO O ULTRASSOM, EM AZUL O TUBO EM U PARA MEDIR DIFERENÇA DE PRESSÃO, EM AMARELO, INDICADA A BOMBA CENTRÍFUGA, E EM VERMELHO O TANQUE DE ALIMENTAÇÃO.....	58
FIGURA 19. ESTABILIDADE DAS EMULSÕES COM TENSOATIVO TWEEN 80, AVALIADAS COM 0,5%, 1% E 2% DE CONCENTRAÇÃO MÁSSICA.....	64
FIGURA 20. ESTABILIDADE (R%) <i>VERSUS</i> CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE TENSOATIVO EM EMULSÕES ESTUDADAS, SEGUNDO ARTIGO DE C. LI <i>ET AL</i> , 2010. SENDO $R = (MASSA DA FASE EMULSÃO / MASSA FASE EMULSÃO + ÁGUA) * 100$	65
FIGURA 21. FORMAÇÃO DE EMULSÕES MÚLTIPLAS DO TIPO A/O/A NA INVERSÃO CATASTRÓFICA, 1- ADIÇÃO DE 50% DE ÁGUA, 2- ADIÇÃO DE 70% DE ÁGUA, 3- ADIÇÃO DE 80% DE ÁGUA, 4- PONTO DE INVERSÃO, 90% DE ÁGUA, EMULSÃO SIMPLES. ENSAIO 1/3 SPAN 60 + 2/3 TWEEN 80 UTILIZANDO O MÉTODO II.....	68

FIGURA 22. COMPORTAMENTO DO HLB VERSUS PONTO DE INVERSÃO, EXPRESSO EM % DE ÁGUA - MÉTODO I	70
FIGURA 23. RESPOSTAS DE CONDUTIVIDADE DO ENSAIO 1, UTILIZANDO TWEEN 80, A 30°C, COM ÓLEO MAIS PARAFÍNICO.	72
FIGURA 24. RESPOSTAS DE CONDUTIVIDADE DO ENSAIO 4, UTILIZANDO SPAN 60, A 30°C, COM ÓLEO MAIS PARAFÍNICO.....	73
FIGURA 25. RESPOSTAS DE CONDUTIVIDADE DO ENSAIO 8, UTILIZANDO SPAN 60, A 10°C, COM ÓLEO MAIS PARAFÍNICO.....	74
FIGURA 26. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 1	76
Figura 27. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 7	76
FIGURA 28. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 4.....	77
FIGURA 29. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 6.....	78
FIGURA 30. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE E DA CONDUTIVIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 4	79
Figura 31. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE E DA CONDUTIVIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 1	79
FIGURA 32. IMAGENS FEITAS PELO MICROSCÓPIO, EMULSÕES DO ENSAIO 5. 1- PONTO ANTES DA INVERSÃO; 2- PONTO DE INVERSÃO; 3- PONTO IMEDIATAMENTE APÓS A INVERSÃO; 4- PONTO COM EFETIVA REDUÇÃO NA VISCOSIDADE.....	80
FIGURA 33. DIÂMETRO DAS GOTAS DISPERSAS NA FASE CONTÍNUA DURANTE O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, ENSAIO 1.....	82
FIGURA 34. DIÂMETRO DAS GOTAS DISPERSAS NA FASE CONTÍNUA DURANTE O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, ENSAIO 5.....	82
FIGURA 35. VERIFICAÇÃO DO AFASTAMENTO DE GOTAS APÓS A INVERSÃO DE FASES DA EMULSÃO E EFETIVA REDUÇÃO DE VISCOISDADE. FOTO À ESQUERDA NO PONTO DE INVERSÃO E FOTO À DIREITA APÓS INVERSÃO – ENSAIO 5.....	83
FIGURA 36. . INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II) - ENSAIO 1.....	84
FIGURA 37. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II)- ENSAIO 3.....	84
FIGURA 38. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ENSAIO 2.	85
FIGURA 39. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ENSAIO 4.	86

FIGURA 40. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II) – ENSAIO 5.....	86
FIGURA 41. . INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II) - ENSAIO 7.....	87
FIGURA 42. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II) - ENSAIO 6.....	87
FIGURA 43. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II) - ENSAIO 8.....	88
FIGURA 44. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA COM A ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PONTO DE INVERSÃO, COM OS FATORES ÓLEO E TEMPERATURA.	91
FIGURA 45. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA COM A ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PONTO DE INVERSÃO, COM OS FATORES ÓLEO E TENSOATIVO.	92
FIGURA 46. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA COM A ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PONTO DE INVERSÃO, COM OS FATORES TENSOATIVO E TEMPERATURA.	92
FIGURA 47. GRÁFICO DE PARETO, COM ATÉ DUAS INTERAÇÕES, AVALIANDO A RESPOSTA DE FRAÇÃO DE ÁGUA NA EMULSÃO INVERTIDA. SENDO: (1): TEMPERATURA, (2): TENSOATIVO; (3): CARÁTER DO ÓLEO; (2) SURF: TENSOATIVO, (1)TEMP: TEMPERATURA, (3) OLEO: CARÁTER DO ÓLEO.	93
FIGURA 51. FOTOS DAS EMULSÕES MICROSCOPICAMENTE, SOMENTE COM A UTILIZAÇÃO DA ENERGIA DA BOMBA.....	96
FIGURA 52. FOTOS DAS EMULSÕES MICROSCOPICAMENTE, UTILIZANDO A ENERGIA DA BOMBA E DO ULTRASSOM.	97
FIGURA 53. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 1 DA ETAPA II.	98
FIGURA 54. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ENSAIO 1. CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM.....	99
FIGURA 55. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 2 DA ETAPA II.	100
FIGURA 56. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM..- ENSAIO 2.	101
FIGURA 57. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 3 DA ETAPA II.	102
FIGURA 58. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM. - ENSAIO 3	103

FIGURA 59. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 4 DA ETAPA II.	
.....	104
FIGURA 60. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM. - ENSAIO 4	
.....	105
FIGURA 61. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 5 DA ETAPA II.	
.....	106
FIGURA 62. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM - ENSAIO 5.	
.....	107

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PREVISÃO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NACIONAL NO PERÍODO 2014–2022,	23
TABELA 2. COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE EMULSIFICAÇÃO EM RELAÇÃO À ENERGIA INSERIDA NO SISTEMA, TIPO DE PROCESSO E FORMAÇÃO DE GOTÍCULA, SENDO G: GRAVIDADE INVERTIDA, T: TURBULÊNCIA, C: CISALHAMENTO.	28
TABELA 3. COMPORTAMENTO DOS TENSOATIVOS EM DILUIÇÃO EM ÁGUA DE ACORDO COM SUA FAIXA DE HLB.....	33
TABELA 4. INDICAÇÕES DE APLICAÇÕES DOS TENSOATIVOS DE ACORDO COM A FAIXA DE HLB.	34
TABELA 5. FAIXA DE VISCOSIDADE DINÂMICA DOS SPINDLES UTILIZADOS...48	
TABELA 6. VALIDAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO.....	52
TABELA 7. CONDIÇÕES ESTUDADAS PARA CADA MÉTODO-DOSAGENS MÁSSICAS.....	56
TABELA 8. NÍVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ³	56
TABELA 9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ³	56
TABELA 10. CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES.....	61
TABELA 11. CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS UTILIZADOS.	62
TABELA 12. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO.....	63
TABELA 13. RESPOSTAS DOS MÉTODOS DE EMULSIFICAÇÃO DINÂMICA TESTADOS, EM TRIPLICATA, CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE TENSOATIVO DE 2%.....	66
TABELA 14. DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER EM μM , PARA TESTES PRELIMINARES NA ANÁLISE DE MÉTODOS DE EMULSIFICAÇÃO.	67
TABELA 15. VALORES DE HLB DAS COMBINAÇÕES DE TENSOATIVOS UTILIZADAS.....	69
TABELA 16. ENSAIOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ³	71
TABELA 17. RESPOSTAS DIRETAS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	71
TABELA 18. VALORES MÉDIOS DAS VISCOSIDADES ENCONTRADAS AO REDOR DO PONTO DE INVERSÃO.....	75
TABELA 19. COMPARAÇÃO DO PONTO DE INVERSÃO VERIFICADO ATRAVÉS DA CONDUTIVIDADE E DA VISCOSIDADE.....	77
TABELA 20. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER DAS GOTAS DOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	81
TABELA 21. RESULTADOS DE ESTABILIDADE EM TORNO DO PONTO DE INVERSÃO.....	89
TABELA 22. EFEITOS ESTIMADOS – ANÁLISE DE VARIÂNCIA.....	90
TABELA 23. ERRO TOTAL E COEFICIENTE DE REGRESSÃO.....	90
TABELA 25. RESPOSTAS PARA TESTE BRANCO, COM A UTILIZAÇÃO SOMENTE DO ESCOAMENTO DA BOMBA.....	94

TABELA 26. RESPOSTAS PARA O TESTE BRANCO, COM A UTILIZAÇÃO DO ESCOAMENTO DA BOMBA E APLICAÇÃO DO ULTRASSOM.....	95
TABELA 27. DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER EM μM , ENSAIOS SOMENTE COM A UTILIZAÇÃO DO ESCOAMENTO DA BOMBA, E COM BOMBA E ULTRASSOM.....	95
TABELA 28. RESPOSTAS AO REDOR DO PONTO DE INVERSÃO, ENSAIO 1 DA ETAPA II.....	98
TABELA 29. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μM . ENSAIO 1- ETAPA II.	99
TABELA 30. DEMONSTRAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DA VISCOSIDADE, ENSAIO 2- ETAPA II.....	100
TABELA 31. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μM . ENSAIO 2- ETAPA II.	101
TABELA 32. VALORES DE VISCOSIDADE ENCONTRADOS PARA AS EMULSÕES DO ENSAIO 3 - ETAPA II.....	102
TABELA 33. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μM . ENSAIO 3- ETAPA II.	103
TABELA 34. VALORES DE VISCOSIDADE ENCONTRADOS PARA AS EMULSÕES DO ENSAIO 4 - ETAPA II.....	104
TABELA 35. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μM . ENSAIO 4- ETAPA II.	105
TABELA 36. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μM . ENSAIO 5- ETAPA II.	107
TABELA 37. VALORES DE VISCOSIDADE ENCONTRADOS PARA AS EMULSÕES DO ENSAIO 5 - ETAPA II.....	107
TABELA 38. RESPOSTAS REFERENTES À VISCOSIDADE DAS EMULSÕES DE TODOS OS ENSAIOS DA ETAPA II.....	108

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.1.	JUSTIFICATIVA	17
1.2.	OBJETIVOS	17
1.2.1.	Objetivo Geral.....	17
1.2.2.	Objetivos Específicos	18
2.1.	IMPORTÂNCIA DAS EMULSÕES	19
2.1.1.	Definição e Classificação das emulsões.....	19
2.2.	PETRÓLEO.....	21
2.3.	EMULSÕES DE PETRÓLEO.....	23
2.3.1.	Tensoativos no Petróleo	25
2.4.	INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE NO ESCOAMENTO DE PETRÓLEO	26
2.5.	PROCESSOS DE EMULSIFICAÇÃO	28
2.6.	INVERSÃO DE EMULSÕES.....	29
2.6.1.	Método de Inversão Catastrófica	29
2.6.2.	Método de Inversão Transicional.....	30
2.6.3.	Método PIT	31
2.7.	HLB - HIDROFILIC LIPOFILIC BALANCE	32
2.8.	HLD – DESVIO HIDROFÍLICO LIPOFÍLICO	34
2.9.	VARIÁVEIS DAS EMULSÕES	35
2.9.1.	Caracterização das emulsões.....	35
2.9.2.	Condutividade.....	36
2.9.3.	Tamanho de gotas.....	37
2.9.4.	Estabilidade	38
2.9.5.	Tensão Superficial e Interfacial.....	39
2.10.	TENSOATIVOS	39
2.10.1.	Tipos de tensoativos.....	40
2.10.2.	Concentração Crítica Micelar – CMC	42
2.11.	CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA A REVISÃO DA LITERATURA.....	44
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1.	MATERIAIS.....	45
3.1.1.	Fase Aquosa.....	45
3.1.2.	Fase Oleosa	45
3.1.3.	Tensoativos	45
3.2.	EQUIPAMENTOS	46
3.2.1.	Agitador Mecânico	46

3.2.2.	Agitador Ultrassônico.....	46
3.2.3.	Condutivímetro	47
3.2.4.	Viscosímetro	48
3.2.5.	Microscópio	49
3.2.6.	Image J.....	50
3.2.7.	Estabilidade	51
3.2.8.	Análise Estatística	52
3.3.	METODOLOGIA	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1.	ETAPA I- EMULSIFICAÇÃO EM AGITADOR MECÂNICO – PROCESSO EM BATELADA.....	61
4.1.1.	Caracterização da fase oleosa	61
4.1.2.	Estudo dos Métodos de Emulsificação	65
4.2.	ELABORAÇÃO E EXECUÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ...	70
4.2.1.	Condutividade.....	72
4.2.2.	Viscosidade	74
4.2.3.	Microscopia	80
4.2.4.	Avaliação conjunta dos parâmetros avaliados.....	83
4.3.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	90
4.4.	ETAPA II – EMULSIFICAÇÃO COM APLICAÇÃO DE ULTRASSOM – PROCESSO CONTÍNUO	93
5.	CONCLUSÕES.....	109
6.	REFERÊNCIAS.....	112

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos e contém centenas de compostos químicos (THOMAS, 2004).

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Entretanto, todos eles produzem análise elementar semelhante, tais como: 11-14% de hidrogênio, 83-87% de carbono, 0,06-8% de enxofre, 0,11-1,7% de nitrogênio, 0,1-2% de oxigênio, e até 0,3% de metais (THOMAS, 2004).

As emulsões de petróleo são muito comuns, existem desde o processo de perfuração de poços até a distribuição de seus derivados. A formação destas se deve, principalmente, às válvulas de controle de vazão (*chokes*), que proporcionam altas taxas de cisalhamento no contato entre as fases água e óleo.

Define-se emulsão como uma mistura heterogênea de dois ou mais líquidos, onde um dos líquidos se dispersa em forma de gotículas em outro. Esta dispersão depende da presença de um agente tensoativo e de energia.

As emulsões podem ser classificadas em óleo em água (O/A), onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua, e água em óleo (A/O) onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua. O mais comum é o tipo A/O, devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo. Esta interface água-óleo acompanha partículas inorgânicas e orgânicas que constroem um filme bastante estável e mecanicamente forte. (SCHRAMM, 1992).

Esta estabilidade da emulsão aumenta a viscosidade, aumentando também a perda de carga de sistema de transportes de petróleo, consequentemente diminuindo a produção dos poços e aumentando os custos para produção. Esta situação se agrava quando se bombeia óleos pesados, de grau API menor que 19, pois a viscosidade destes é de alto valor, na ordem de 20 cP. No Brasil, o óleo pesado corresponde a 3 bilhões de barris, o que equivale a 26% de reservas provadas. Outros 4 bilhões podem ser somados, se tecnologias adequadas estivessem disponíveis (TREVISAN *et al.*, 2006). Segundo o Plano Decenal de

Expansão de Energia 2014-2022 do Ministério de Minas e Energia, estima-se um aumento de 440% na produção de petróleo nacional, no período.

O tipo da emulsão é determinado pela medida de condutividade, pois na maioria dos casos é na fase aquosa que estão presentes eletrólitos, que conduzem eletricidade, o que não ocorre na fase óleo. Além disso, o monitoramento constante da condutividade elétrica permite a determinação da inversão da emulsão. (SOUZA, 2009).

A viscosidade também é uma propriedade importante, esta é diretamente proporcional à viscosidade da fase contínua, que no caso da inversão de emulsão é da fase aquosa. O comportamento reológico de uma emulsão pode ser Newtoniano ou não Newtoniano dependendo da composição das fases. Em valores de concentração de fase dispersa baixos até moderados, as emulsões exibem comportamento Newtoniano. Já na faixa de altas concentrações, as emulsões possuem comportamento não Newtoniano (SCHRAMM, 1992).

Alguns compostos possuem uma parte que tem afinidade por um meio apolar e outra que tem afinidade por um meio polar (são anfifílicos). Estas moléculas formam monocamadas orientadas nas interfaces e apresentam atividade de superfície, diminuindo a tensão superficial ou interfacial do meio em que estão dissolvidas, e são chamadas de tensoativos (SCHRAMM, 1992).

O uso de emulsões O/A para reduzir a viscosidade de óleos pesados permite o transporte em linhas convencionais, sem a utilização de aquecimento do óleo em bancos de trocadores de calor ao longo da linha. Os benefícios dessas emulsões podem ser aplicados no transporte do óleo e no aumento de taxas de produção de óleo cru. A redução na viscosidade pela emulsão O/A pode chegar a mais de duas ordens de grandeza. (SCHRAMM, 1992).

A inversão catastrófica ocorre quando uma emulsão muda de O/A para A/O ou vice-versa devido a uma adição excessiva da fase interna. A fase adicionada é primeiramente dispersa em pequenas gotas, a quantidade de gotas aumenta até o ponto que ocorre a inversão. Esta inversão pode acontecer rapidamente ou passar por uma evolução contínua (TYRODE *et al.*, 2003).

1.1. JUSTIFICATIVA

O crescimento da produção de petróleo e as descobertas de poços com óleo pesado se tornaram um desafio às refinarias, já que a viscosidade destes óleos pode ser muito superior àqueles para os quais as plantas foram projetadas. Em meio natural, petróleo e água encontram-se geralmente em duas fases separadas. No entanto, ao realizar-se a extração em poços de petróleo ocorre a formação de emulsões água em óleo (A/O). Estas têm alta viscosidade, aumentando a perda de carga no escoamento, reduzindo a produção e aumentando os custos de produção. Escoamentos muito viscosos têm seu escoamento dificultado, logo a utilização de bombas e aquecimento para decréscimo da viscosidade, aumentam o gasto energético e o tempo do processo.

Diante disto, inúmeras pesquisas têm sido realizadas para solucionar este quadro e uma alternativa é a inversão das emulsões dos petróleos, transformando-as em emulsões óleo em água, O/A, reduzindo assim a viscosidade. Podendo esta ser uma alternativa para os atuais bancos de trocadores de calor que auxiliam o transporte do petróleo. No entanto, ainda não há na literatura fatores específicos investigados, tais como: temperatura, valor do HLB do tensoativo para emulsões O/A, diferentes concentrações de óleo, análise da possibilidade de aplicação em processo contínuo.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Estudar a inversão de emulsões de água em óleo, para óleo em água, podendo-se extrapolar para petróleo natural, a fim de se obter redução de viscosidade, melhorando assim o escoamento de óleos pesados em linhas de produção.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar diferentes métodos de emulsificação para inversão das fases aquosa e oleosa, e encontrar uma concentração ideal de tensoativo para desenvolver os experimentos e suas análises adequadamente, sendo esta acima da concentração crítica micelar;
- Determinar o ponto de inversão de fases, utilizando diferentes composições para a fase oleosa, sendo uns mais pesados outros mais leves, diferentes temperaturas de emulsificação, e ainda aplicar tensoativos hidrofílicos e lipofílicos.
- Estudar o comportamento da condutividade e de viscosidade em todos os pontos experimentais do sistema estudado, levantando valores de viscosidade em todos os pontos experimentais.
- Avaliar o desenvolvimento microscópico das emulsões e acompanhar a estabilidade das emulsões trabalhadas.
- Avaliar em sistema contínuo o comportamento das emulsões nas condições de óleo em água e água em óleo, com aplicação ou não de Ultrassom.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. IMPORTÂNCIA DAS EMULSÕES

As emulsões são de grande importância, pois estão presentes de diversas formas no dia a dia, nos alimentos, tintas, cosméticos, fármacos, produtos agrícolas e no petróleo na forma bruta, sendo seu estudo e seu entendimento de valioso interesse.

A base teórica referente às emulsões trouxe conhecimento sobre sistemas coloidais e de superfície, além de contribuições para outros ramos da ciência. Na prática, os processos industriais precisam conhecer e verificar a existência de emulsão, se esta é formada naturalmente ou durante uma determinada etapa da produção. Além disto, se ela é adequada ou não ao produto envolvido.

2.1.1. Definição e Classificação das emulsões

Pode-se dizer que uma emulsão é formada por pelo menos três componentes, são eles: fase óleo, fase aquosa e tensoativo(s). Quando as duas fases líquidas são colocadas em contato existe a tendência de um dos líquidos tornar-se disperso no outro, na forma de glóbulos finitos, desde que haja alguma forma de energia atuando. Chama-se emulsão os sistemas que assim persistem por um período de tempo razoável, podendo ser de poucos segundos a vários anos.

O líquido que contém as gotas dispersas é chamado de fase contínua ou fase externa. A fase interna, sendo as gotículas, é também chamada de fase dispersa.

O tamanho destas gotas pode variar de 0,5 μm até centenas de microns (Langevin *et al.*, 2004). Uma emulsão estável é aquela que mantém suas gotas dispersas na fase contínua por um tempo considerável, sem que haja separação de fases. As emulsões estáveis são definidas por Lee (1999) como aquelas nas quais a água permanece dispersa por cinco dias ou mais.

O tamanho de gotas é justificado pela tensão interfacial existente entre os líquidos, por exemplo, quando tensão interfacial entre os líquidos é muito pequena, as partículas dispersas também serão pequenas. A curvatura da gotas formadas numa emulsão depende do raio das gotículas. E elas serão mais esféricas quanto maior for a força de cisalhamento aplicada(Figura 1).

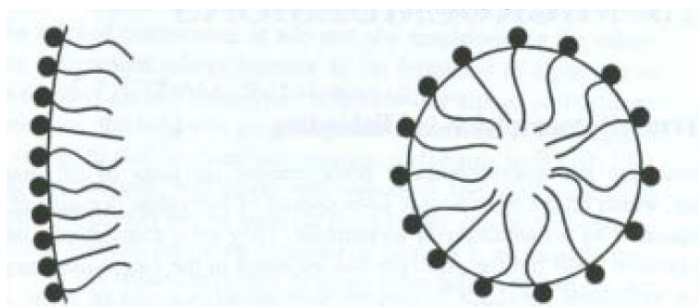


FIGURA 1 - CURVATURA EM MACROEMULSÕES E MICROEMULSÕES, RESPECTIVAMENTE.

FONTE: TENSOATIVO - UNICAMP. DISPONÍVEL EM:
<[HTTP://CHIPRE.IQM.UNICAMP.BR/~WLOH/CURSOS/QP234/SURF6.PDF](http://CHIPRE.IQM.UNICAMP.BR/~WLOH/CURSOS/QP234/SURF6.PDF)>
ACESSO EM 07 DE ABRIL DE 2014.

Quanto ao tipo de distribuição das fases, pode-se classificar as emulsões como simples e múltiplas. O tipo O/A é uma dispersão de um líquido imiscível ou solução, chamado de óleo (O), em fase aquosa (A). O óleo nesse caso é a fase dispersa (interna) enquanto que a fase aquosa é a fase contínua (externa). O tipo A/O é uma dispersão de água ou uma solução aquosa (A) de um líquido imiscível em óleo (O). Há também as emulsões múltiplas em que as partículas estão dispersas na fase dispersa, ou seja, podendo ser O/A/O ou A/O/A, por exemplo, nanogotículas de óleo dispersas em água que por sua vez estão dispersas em óleo. Todas estas são exemplificadas na Figura 2 a seguir.

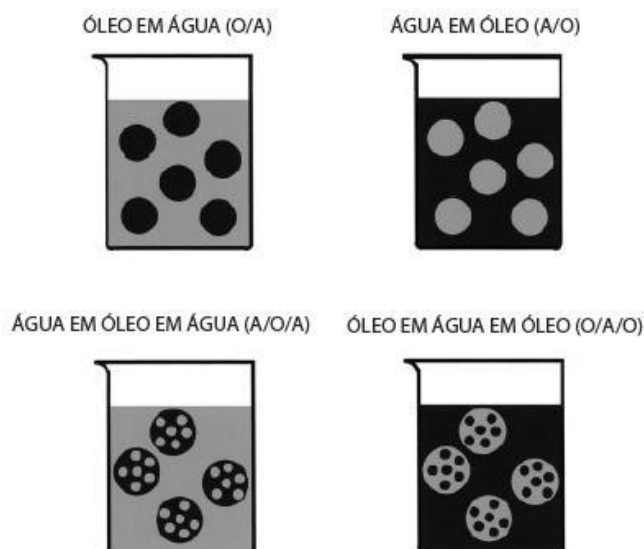


FIGURA 2. EMULSÕES SIMPLES, TIPOS O/A E A/O; EMULSÕES MÚLTIPLAS, TIPOS A/O/A E O/A/O.

FONTE: SCHRAMM, 2005

Segundo a Regra de Bancroft o líquido no qual, o tensoativo é solúvel torna-se a fase contínua. Estes tensoativos migram para a interface e estabilizam as gotas de água ou de óleo por interações estéricas e eletrostáticas. Em uma emulsão normal a morfologia segue a essa regra. (EVDOKIMOV, 2008.)

A especificação de uma emulsão entre A/O ou O/A depende de vários fatores como, composição do fluido (razão de água), tipos de agentes tensoativos, composição da água e principalmente das propriedades do petróleo (KOKAL, 2002).

2.2. PETRÓLEO

Petróleo tem como sua principal teoria de origem e formação, a biogênica, aquela que está ligada à decomposição dos seres que compõe o plâncton - organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas, tais como protozoários, celenterados e outros - causados pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias.

Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos

movimentos da crosta terrestre e transformaram-se na substância oleosa que é o petróleo. Além desta teoria, há também a chamada abiótica, em que segundo ela o petróleo é formado no interior da Terra, reagindo carbono (decaimento radioativo de elemento) e hidrogênio (elemento mais abundante no Universo) em altas temperaturas e pressões. Segundo Robson Fernandes de Farias (2008) tal teoria encontra suporte nos dias atuais pelo fato de haver abundância de hidrocarbonetos encontrados fora do planeta Terra, por exemplo, em meteoritos.

O óleo cru de petróleo é constituído basicamente de hidrocarbonetos e em menores concentrações de compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados. Além disto, ainda pode conter metais pesados, tais como vanádio, ferro e níquel. Estes compostos podem variar em suas proporções, isto ocorre devido a sua origem e sua formação geológica (OLIVEIRA MONTE, 2001).

Uma das maneiras de se classificar o petróleo é conforme o teor de hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Quanto maior o teor de moléculas saturadas mais leve é o petróleo, incluem alcanos de cadeia ramificada (parafínicos) e cicloalcanose quanto maior o nível de aromáticos, mais pesado, incluem anéis benzênicos e naftênicos (PERRONE, 1965)

A diminuição das reservas mundiais de óleos convencionais e o aumento da demanda mundial de combustíveis têm impulsionado contínua inovação na indústria do petróleo e também o desenvolvimento de novas tecnologias de produção e transporte de óleos pesados. As previsões apontam para óleos pesados como a principal fonte de energia fóssil em um futuro próximo (SUSLICK *et al.*, 2003).

Os chamados “óleos pesados” são óleos crus que têm um baixo grau API, sendo, portanto, de alta viscosidade e alta densidade. Geralmente, o considerado óleo pesado tem menos que 19º API, uma densidade maior que 0,90 g/mL e uma viscosidade maior que 20 cP (SALAGER, 1986).

No Plano Decenal do Energia 2014-2022 do Ministério de Minas e Energia, estima-se um aumento de 440% na produção de petróleo nacional, no período. A Tabela 1 mostra o aumento, no período, em milhões de barris de petróleo.

TABELA 1. PREVISÃO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NACIONAL NO PERÍODO 2014–2022,

RECURSO: PETRÓLEO	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
milhões de barris diários										
LEVE	0,175	0,224	0,397	0,513	0,514	0,529	0,488	0,474	0,485	0,470
MEDIANO	0,906	1,150	1,208	1,288	1,712	2,241	2,624	3,253	3,577	3,513
PESADO	1,036	1,308	1,185	1,210	1,321	1,235	1,134	1,017	0,898	0,788
TOTAL	2,117	2,682	2,790	3,010	3,546	4,005	4,246	4,743	4,960	4,771

FONTE: EPE, 2014.

2.3. EMULSÕES DE PETRÓLEO

A formação de emulsões de petróleo é explicada pela presença de agentes tensoativos adsorvidos na superfície das gotas formando uma película viscoelástica que impede a coalescência e separação de fases, esta ocasionada pela perda de estabilidade da emulsão. Esses agentes tensoativos fazem parte da composição do petróleo, por exemplo dos asfaltenos, que são moléculas de estruturas complexas, com atividade tensoativo e elevada tendência à formação de agregados (SCHRAMM, 2000).

Na indústria petrolífera as emulsões existem em vários pontos do processo, desde a perfuração do poço até as refinarias. As emulsões são comumente produzidas na cabeça de poço de óleos crus. A energia necessária para a emulsificação é devida ao cisalhamento provocado pela bomba que promove o aumento da área superficial que é criada a partir da formação de pequenas gotas e parte se deve ao rompimento das gotas maiores. O tipo de emulsão que irá se formar é influenciado pelo número crítico de Weber, We , dado pela relação da equação 1 (SCHRAMM, 2000):

$$We = \frac{n_1 \gamma R}{\gamma_{1,2}} (1)$$

Sendo:

n_1 = viscosidade da fase dispersa;

γ = taxa de cisalhamento;

$\gamma_{1,2}$ = tensão interfacial, fases 1 e 2;

R = raio de gota.

Para uma dada razão de viscosidade, entre a fase dispersa e contínua, reduzindo-se a tensão interfacial, aumenta-se o número de Weber, diminuindo a taxa de cisalhamento necessária para a quebra de gotas. A formação de emulsão A/O em um sistema de escoamento de óleo pesado pode ser justificado pelo fato da viscosidade do petróleo ser maior que a da água, o que resulta em uma razão de viscosidade baixa, proporcionando maior facilidade na formação de emulsão A/O (SCHRAMM, 2000).

Segundo Ronningsen (1995) a energia necessária para formar uma emulsão pode ser proveniente de uma ou de várias fontes: bomba submersa, escoamento em linha de produção, cabeça de poço, manifold, bomba de transferência de superfície, e principalmente pela perda de carga em válvulas *chokes*, que proporciona uma alta perda de carga quando o fluido passa em velocidade sônica para que seja possível regular o fluxo ou em outros equipamentos de superfície.

No início da produção de um poço o petróleo é extraído com baixo teor de água, com a continuidade da extração o poço tende a esgotar sua quantidade de petróleo e é necessário adicionar água ao poço para manter a pressão elevada do mesmo. Conforme o poço envelhece, ou seja, a vida útil de produção tende ao fim, mais água é introduzida no reservatório e menos petróleo é retirado, sendo comum o teor de água ultrapassar 50% (SILVA *et al.*, 2007). Segundo Bradley (2001), a quantidade de água que emulsifica com óleo cru, na maioria dos casos, pode variar de menos de 1% a mais de 60%.

As emulsões de petróleo chegam até a refinaria, onde são desestabilizadas em sua grande maioria pelo tratamento eletrostático. O campo elétrico aplicado nas emulsões enfraquece a interface entre A/O. A eficiência desta eletrocoalescência é

baixa, sendo, muitas vezes, a necessidade da adição de um desemulsificante (LIU, 2003).

2.3.1. Tensoativos no Petróleo

Os asfaltenos, as resinas e os ácidos naftênicos são encontrados em maior fração nos petróleos mais pesados, estes compostos são os principais constituintes do filme interfacial e são considerados os parâmetros mais importantes na estabilidade das emulsões A/O. (MCLEAN e KILPATRICK, 1997a; LEE, 1999).

Existem muitas teorias a respeito da natureza dos agentes tensoativos presentes nas emulsões de petróleo. Um dos principais são os asfaltenos, pouco solúveis em óleo, mas muito atraídos pela água. Os ácidos naftênicos também presentes como tensoativos, possuem propriedades anfifílicas, sendo os principais responsáveis pela redução da tensão interfacial, geração e estabilização de emulsões de petróleo (BRADLEY, 2001).

Segundo Bradley (2001) a maioria, mas não todas as emulsões de petróleo são dinâmicas e transitórias. A energia interfacial por unidade de área em emulsões de petróleo é bastante elevada em comparação com outras emulsões industriais, como por exemplo, da indústria de alimentos e de cosméticos. Elas são termodinamicamente instáveis. Se a água dispersa coalesce e se separa, a energia livre total diminui. Somente a presença de um filme introduz tensoativo inibe a "quebra" da emulsão ou o processo de separação.

Estudos demonstram que a remoção dos asfaltenos dos petróleos produz óleos que formam emulsões instáveis. No entanto não há uma correlação direta entre a quantidade de asfaltenos com a estabilidade das emulsões formadas (LEE, 1999).

As características de uma emulsão mudam continuamente a partir do tempo de formação até o momento em que ela estabiliza. Isto ocorre porque há inúmeros tipos de materiais absorvíveis num determinado óleo. Além disso, a taxa de adsorção e a presença dos materiais na interface também influenciam. As características de emulsão são alteradas conforme o óleo está sujeito a variações de

temperatura, pressão, e do grau de agitação (BRADLEY, 2001). A cor de uma emulsão, por exemplo, pode variar amplamente conforme o teor de água e de óleo presentes, e suas origens e formações geológicas.

2.4. INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE NO ESCOAMENTO DE PETRÓLEO

Emulsões água em óleo são sempre mais viscosas do que o óleo desidratado contido na emulsão. A relação entre a viscosidade de uma emulsão com a viscosidade do óleo bruto limpo no campo petrolífero depende da velocidade de cisalhamento a que ele tenha sido submetido.

As propriedades reológicas de uma emulsão são muito importantes. A viscosidade é um dos fatores que depende de outras variáveis, tais como o tamanho de gotas. A viscosidade da emulsão é diretamente proporcional à viscosidade da fase externa, nos casos em que a fase dispersa tem fração volumétrica de até 30%.

Para definir a viscosidade de uma emulsão, é comum utilizar o conceito de viscosidade relativa. A viscosidade relativa μ_r das emulsões é dada por (RONNINGSEN, 1995):

$$\frac{\mu_e}{\mu_o} = \mu_r \quad (2)$$

Um grande número de equações tem sido proposto para estimar a viscosidade das emulsões. Autores descobriram que, para muitas emulsões e em taxas de cisalhamento normalmente encontradas nas tubulações, esta pode ser aproximada pela equação de Einstein (equação 3), se não houver outros dados disponíveis (BRADLEY, 2001).

$$\frac{\mu_e}{\mu_o} = 1 + 2,5f + 14,1f^2 + \dots \quad (3)$$

Sendo:

μ_e = viscosidade da emulsão;

μ_o = viscosidade do óleo limpo;

f = fração da fase dispersa

A principal barreira para a utilização de óleo pesado é a alta queda pressão que ocorre durante o fluxo destes óleos. Essa queda de pressão é devida à elevada viscosidade do óleo, o que leva a um aumento na energia de bombeamento necessária, tornando os custos de transporte de petróleo pouco atraentes (Bannwart, 2001).

Tecnologias atuais visam reduzir a viscosidade do óleo seja por aquecimento ou por diluição com óleos mais leves. No entanto, a aplicação ampla dessas tecnologias no campo petrolífero é inadequada porque óleos leves estão se tornando cada vez mais escassos e porque diluentes tais como querosene e nafta são muito caros. A emulsificação do óleo pesado pode reduzir viscosidade do fluido para valores significativamente mais baixos, tornando assim seu transporte em dutos bastante viável (LANGEVIN *et al.*, 2004).

Tecnologias de emulsão são projetadas para dispersar petróleo bruto na forma de gotículas dentro de uma fase aquosa que contenha um agente tensoativo (JOSEPH, 1997). O óleo bruto pode ser transportado essencialmente sem contato com a parede do tubo. O fluxo de uma emulsão de óleo em água (O/A) requer baixa energia de bombeamento (RIMMER *et al.* 1992).

Por razões econômicas é desejável transportar mais óleo e a menor quantidade de água possível. Para manter a viscosidade da emulsão abaixo do requerido nas especificações das linhas de transporte (tipicamente por volta de 400 cP na temperatura ambiente), há um valor máximo de 70% a 75% de óleo pesado, pois em valores maiores a viscosidade se torna muito alta, pois com o aumento da fase interna a dissipação da energia de cisalhamento se torna maior. Utilizar emulsões O/A para reduzir a viscosidade está sendo avaliada como uma alternativa para o uso de diluentes ou calor, para facilitar o escoamento. Além disso, as emulsões inversas são menos suscetíveis à temperatura que as emulsões A/O. Outro fator importante é que ao partir o sistema de bombeamento da linha, após uma parada de emergência, a reemulsificação do óleo não gera nenhum problema (LANGEVIN *et al.*, 2004).

2.5. PROCESSOS DE EMULSIFICAÇÃO

As emulsões podem ser formadas espontaneamente, quando a tensão interfacial entre os dois líquidos é muito pequena (menor que 1mN/m). Porém não é o natural, geralmente as emulsões são geradas após um processo de fornecimento de energia, que baixam esta tensão entre as fases. (SCHRAMM, 2000)

Dentre os processos para emulsificar forçosamente está o fornecimento de calor para formação de emulsões, estas são aquecidas até temperaturas bem próximas da PIT (*Phase Inversion Temperature*- Temperatura de Inversão de fases), neste método consegue-se baixar muito a tensão interfacial. (SCHRAMM, 2000)

Os processos mais convencionais são os mecânicos e o de fluxo. Sendo por agitadores de hélice ou turbina, homogeneizadores, moinhos coloidais, fluxo (extrusão), injeção e ultrassom (LEAL-CALDERON *et al.*, 2007).

O tamanho das gotas é influenciado pelo tipo de energia transferida. Os menores tamanhos de gotículas são formados pelos processos de agitação por homogeneizador a alta agitação e também por ultrassom. Uma comparação dos processos de emulsificação quanto ao fornecimento de energia é feita por Daltin (2012) e consta na Tabela 2.

TABELA 2. COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE EMULSIFICAÇÃO EM RELAÇÃO À ENERGIA INSERIDA NO SISTEMA, TIPO DE PROCESSO E FORMAÇÃO DE GOTÍCULA, SENDO G: GRAVIDADE INVERTIDA, T: TURBULÊNCIA, C: CISLHAMENTO.

Método de Emulsionamento	Energia Inserida	Tipo de processo	Formação de gotícula
Agitação intermitente	Baixa	Batelada	G
Agitação Mecânica Simples (hélice) Rotor - estator(turbina)	Baixa	Batelada e Contínuo	T,C
	Média	Contínuo	T,C
Fluxo Laminar Turbulento	Baixa	Contínuo	T
	Média	Contínuo	T
Moinho Coloidal	Alta	Contínuo	C
Homogenizador de alta pressão	Alta	Batelada e Contínuo	T,C
Dispensor Ultrassônico	Alta	Batelada e Contínuo	C,T

FONTE: DALTIM, 2012.

A variação de energia livre envolvida na formação das gotas nas emulsões, ΔG é expressa pela equação 4. Nesta equação ΔA representa a variação de área

interfacial, γ é a tensão interfacial entre os dois líquidos e ΔS é a contribuição entrópica resultante do aumento de número de gotas. Uma mudança espontânea ocorre se está associada à redução da energia livre total do sistema ($\Delta G < 0$) (MAIA FILHO, 2010).

$$\Delta G = \gamma \Delta A - T \Delta S \quad (4)$$

2.6. INVERSÃO DE EMULSÕES

A inversão de fase ocorre no momento em que a fase continua se torna a fase interna ou vice versa, isto ocorre com a mudança de alguma variável, por exemplo, temperatura, pressão, o uso de um co-surfactante, ou da proporção de água ou óleo (CALDERON, *et al.* 2007)

Esta inversão também é uma consequência de uma variação na formulação (temperatura, tensoativo, salinidade, entre outros) ou a mudança em sua composição, em uma das fases (RONDÓN-GONZALEZ, 2007).

De acordo com a Regra de Bancroft a fase externa da emulsão será aquela que o tensoativo tiver maior afinidade, também depende da concentração de surfactante (RONDÓN-GONZALEZ, 2007).

2.6.1. Método de Inversão Catastrófica

Muitos autores descrevem a inversão como um evento catastrófico, porque é uma mudança rápida e dramática na formulação, causada pela alteração gradual nas variáveis de processo. Esta aproximação é baseada em apenas argumentos termodinâmicos (GROENEWEG, 1999). Porém outros estudiosos reafirmam que apenas a visão termodinâmica não é suficiente, Gilcríst *et al.* (1989), Vaessen e Stein (1993), e Kumar (1996) atribuem um papel importante a coalescência, numa quantidade fase dispersa suficientemente grande, a coalescência se torna maior que os eventos de quebra, o que leva a inversão.

A inversão catastrófica é um processo em que a emulsão muda de posição de suas fases devido a uma adição excessiva da fase interna, resultando em um

incremento no tamanho ou no número de gotas, que acabam por coalescer e se tornar a fase externa. (TYRODE *et al.*, 2003)

Esta inversão pode ocorrer de duas formas: por emulsificação direta, ou seja, quando a adição dos ingredientes é feita antes da agitação, ou por emulsificação dinâmica, quando a fase interna é adicionada continuamente durante a agitação (BOUCHAMA *et al.*, 2003; THAKUR *et al.*, 2008).

Na inversão dinâmica, quando a adição da fase é feita rapidamente ocorre a formação de gotas grandes. Caso a adição seja feita lentamente, ocorre a formação de uma emulsão múltipla intermediária que inverte para uma emulsão com gotas pequenas (SALAGER, 2006).

Geralmente a inversão catastrófica ocorre quando as gotículas da fase dispersa estão compactas suficientes para coalescer, no entanto as condições de formulação são favoráveis para a ruptura do filme interfacial. De acordo com a regra de Ostwald, inversão ocorre na concentração volumétrica máxima de 74% da fase interna, quando as gotículas estão em seu estado mais rígido. (RONDÓN-GONZALEZ, 2007)

2.6.2. Método de Inversão Transicional

A inversão transicional corresponde a uma mudança do HLD (desvio hidrofílico-lipofílico), que é uma espécie de HLB que mede o desvio da formulação ótima, mantendo todas as outras variáveis constantes, incluindo a razão de água/óleo e contração de tensoativo, o que significa que a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade do tensoativo será modificada. (SOUZA, 2009)

Na inversão transicional, as mudanças de fatores como temperatura, salinidade da fase aquosa, HLB do tensoativo, polaridade da fase orgânica e da fase aquosa, afetam a distribuição do tensoativo entre as fases ocorrendo assim a inversão (VAESSEN; STEIN, 1995)

Em casos reais é difícil separar a inversão catastrófica e a transicional. Tanto a formulação ou temperatura e a razão óleo-água podem ser alterados ao mesmo tempo (SALAGER, 2006).

Estudiosos têm descrito mapas de transições de fases, tais como o da Figura 3, que descreve os diferentes tipos de emulsões formadas, sendo fração de água/óleo *versus* HLD do tensoativo envolvido. (BROOKS, 1991)

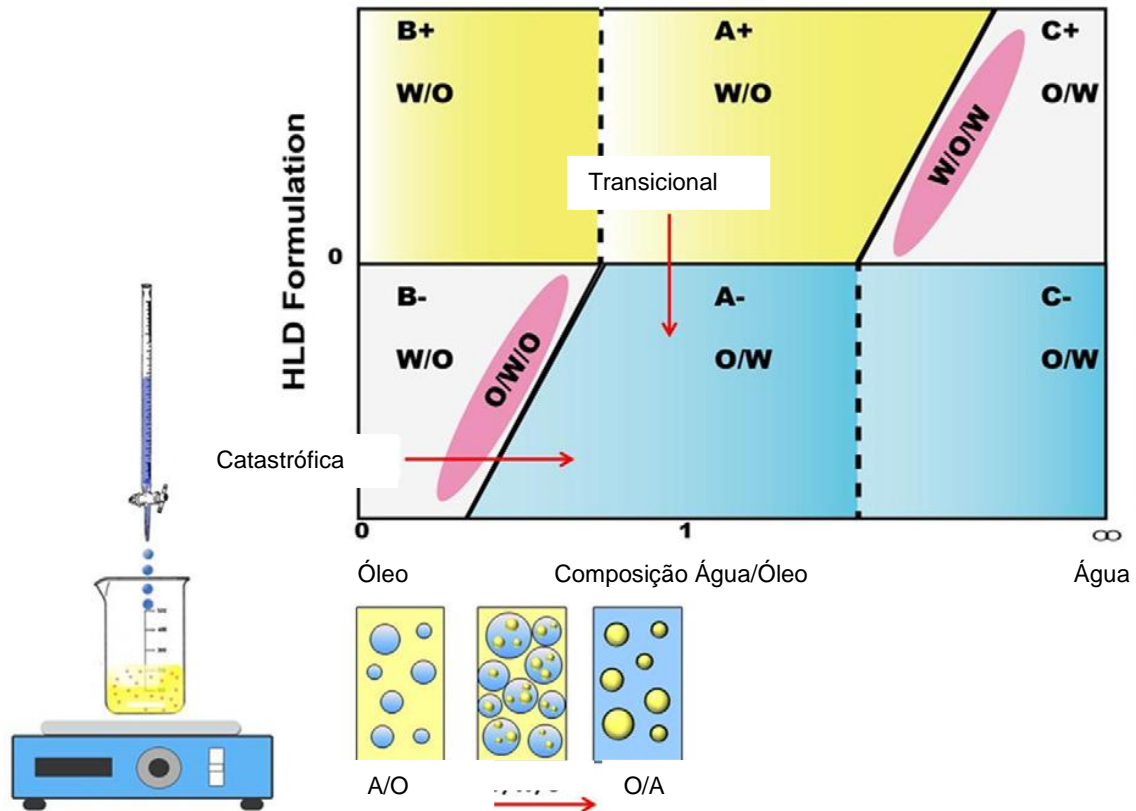


FIGURA 3. MAPA DE TRANSIÇÕES DE FASES, OU AINDA PROTOCOLO DE WINSOR, COM VARIAÇÕES DE HLD E RAZÕES ÁGUA/ÓLEO.
FONTE: OSTERTAG ET AL, 2012.

2.6.3. Método PIT

A inversão pelo método PIT, “*phase inversion temperature*”, também definida como temperatura de equilíbrio hidrofílico-lipofílico, produz emulsões com distribuição abaixo de 1µm e baseia-se no conceito de inversão transicional. Este método depende da temperatura de manipulação (MARSZAL, 1987).

O método da temperatura de inversão de fases (PIT) é fundamentado no comportamento de fases de tensoativos não-iônicos e o efeito entre a curvatura

espontânea do tensoativo e o tipo de emulsão obtida (LEAL-CALDERON; SCHMITT; BIBETTE, 2007).

O PIT é uma propriedade relacionada a uma emulsão e à partição de solubilidade entre a água e o óleo utilizados para sua determinação. Segundo Daltin (2012) o valor do PIT pode ser alterado através: do tipo de óleo (quanto mais apolar o óleo, maior o valor da PIT), da concentração e tipo de eletrólito (o aumento na concentração de eletrólitos normalmente diminui o valor da PIT, sais, por exemplo), de aditivos do óleo(aditivo que torne o óleo mais polar, o valor da PIT será reduzido), do volume relativo de água e óleo (quando a água apresenta-se em grande quantidade, a PIT tende a se aproximar do ponto de névoa do tensoativo).

2.7. HLB - HIDROFILIC LIPOFILIC BALANCE

Emulsões estáveis, especialmente onde tensoativos sintéticos são utilizados, são melhores formuladas com tensoativos ou uma combinação de tensoativos com valores de HLB próximo ao que é requerido pela fase oleosa, associada a uma maior similaridade da parte apolar à estrutura do óleo(AULTON, 1995). HLB, *HidrofílicLipofílic Balance*, é o balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas de uma molécula em solução.

Para atingir um grau muito maior de estabilidade, uma combinação de emulsionantes hidrofílicos e lipofílicos é frequentemente utilizada, pois estão formulados para alinhar lado a lado, conferindo uma maior rigidez e resistência à película emulsionante. (GULLAPALLI, 1999).

Uma das regras básicas da tecnologia de emulsões é que os tensativos mais solúveis em água tendem a proporcionar emulsões O/A mais estáveis, e que tensoativos mais solúveis em óleo são mais indicados para emulsões A/O. Esse conceito é conhecido como regra de Bancroft e é totalmente qualitativa. Essa lógica se baseia na pressuposição de que, no caso de emulsões de óleo em água, a estabilização das gotículas de óleo depende de uma alta hidrofiliidade da parte polar da molécula para garantir a solvatação de moléculas de água em volta da

gotícula, associada a uma parcela de hidrofobicidade que garanta a adsorção do tensoativo na superfície óleo-água.(DALTIN, 2012)

Griffin, em 1949, introduziu uma modificação da regra de Bancroft com o objetivo de torná-la mais quantitativa e funcional, surgiu então o conceito de HLB dos tensoativos, que é um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas de uma molécula em solução. O HLB de um tensoativo não iônico pode ser determinado por relações matemáticas simples, para alcoóis graxos, alquilfenóis ou outras bases etoxiladas, seu cálculo é representado pela equação 5: (DALTIN, 2012)

$$HLB = \frac{\%pEO}{5} \text{ ou } HLB = \frac{MM_{parte\ hidrofílica}}{MM_{total}} \cdot 20 \quad (5)$$

Onde % pEO é a porcentagem de Óxido de Etileno na molécula do tensoativo não iônico em peso e MM é a massa molar do tensoativo.

A solubilidade do tensoativo varia de acordo com o HLB calculado para o tensoativo. Quanto maior o HLB, mais solúvel em água é o tensoativo.

A Tabela 3 apresenta o comportamento esperado na diluição do tensoativo em água, de acordo com a sua faixa de HLB (DALTIN, 2012).

TABELA 3. COMPORTAMENTO DOS TENSOATIVOS EM DILUIÇÃO EM ÁGUA DE ACORDO COM SUA FAIXA DE HLB.

Faixa de HLB	Aparência da diluição em água
1 a 4	Não dispérsível
3 a 6	Dispersibilidade ruim
6 a 8	Dispersão leitos somente após agitação
8 a 10	Dispersão leitosa estável
10 a 13	Mistura Translúcida
acima de 13	Solução límpida

FONTE: DALTIN, 2012

Segundo Daltin (2012), o conceito de HLB de Griffin pode ser usado como uma primeira seleção de tensoativos para uma determinada aplicação. A

solubilidade em água ou em óleo é um dos principais parâmetros para serem considerados nessas aplicações, como mostrado na Tabela 4.

TABELA 4. INDICAÇÕES DE APLICAÇÕES DOS TENSOATIVOS DE ACORDO COM A FAIXA DE HLB.

Faixa de HLB	Aplicação mais comum
3 a 6	Emulsionante de água em óleo
7 a 9	Umectante
8 a 14	Emulsionante de óleo em água
9 a 13	Detergente
10 a 13	Solubilizante

FONTE: DALTIM, 2012

Os tensoativos com HLB entre 3 e 6 são predominantemente hidrofóbicos, entre 8 e 18 são predominantemente hidrofílicos.(ARAÚJO, 2004). Cada aplicação em particular tem um HLB ideal (ARAUJO, 2004; MORRISON, 2002).

Ainda, podem-se utilizar os tensoativosetoxilados em mistura, o cálculo para HLB da mistura será proporcional aos HLB de cada tensoativo utilizado (Liet *al*, 2010).

$$HLB_{mix} = HLB_{SURF.A} \cdot X_{SURF.A} + HLB_{SURF.B} \cdot X_{SURF.B} \quad (6)$$

Onde $HLB_{SURF.A}$ é o valor do HLB do tensoativo A, respectivamente para B e $X_{SURF.A}$ é a fração mássica do tensoativo A na emulsão, respectivamente para B.

2.8. HLD – DESVIO HIDROFÍLICO LIPOFÍLICO

O HLD é o desvio do tensoativo do seu estado de referência. Este valor não inclui apenas características do tensoativo, mas também outras variáveis como salinidade da fase aquosa, natureza do óleo, presença de álcool e temperatura (ZAMBRANO *et al.*, 2003).

Segundo Salager (2011), quando uma emulsão apresenta $HDL > 0$ indica que a afinidade do tensoativo pela fase óleo domina, se o $HDL < 0$ afinidade maior com a fase aquosa e quando apresenta $HDL = 0$ ela está completamente balanceada, em seu ponto ótimo. O valor do HDL pode variar com qualquer alteração no sistema. Estes valores podem ainda serem classificados como regiões normais,

quando de acordo com a regra de Bancroft, ou ainda como regiões anormais, quando há conflitos de interação entre as fases aquosa e oleosa.

Quando uma formulação apresenta $HLD = 0$ ela está completamente balanceada, caso $HLD > 0$ indica que o tensoativo tem maior afinidade com a fase oleosa e para $HLD < 0$ maior afinidade com a fase aquosa. (SALAGER *et al.*, 2004). Este valor não inclui apenas características do tensoativo, mas também outras variáveis como salinidade da fase aquosa, natureza do óleo, presença de álcool e temperatura (ZAMBRANO *et al.*, 2003).

2.9. VARIÁVEIS DAS EMULSÕES

Na preparação de uma emulsão, os fatores suscetíveis de influenciar os resultados finais podem ser divididos em três grupos: variáveis de formulação, de composição e o método de emulsificação utilizado (DALTIM, 2012).

As variáveis de formulação tratam-se da natureza do agente tensoativo e das fases aquosa e oleosa, incluindo também a temperatura. Também o estudo do HLB – Balanço Hidrofílico-Lipofílico (item 2.7 deste trabalho), da solubilidade, o ponto de inversão de fase, compatibilidade, entre outros.

A composição refere-se à proporção relativa de água e óleo e concentração do tensoativo.

O método de emulsificação diz respeito ao equipamento utilizado para fornecer energia à formação da emulsão, a intensidade agitação e o procedimento. Segundo Li *et al.* (2010), o método de emulsificação altera o tipo de emulsão formada.

2.9.1. Caracterização das emulsões

O desenvolvimento de técnicas para caracterização das emulsões é muito importante, pois as determinações das propriedades das emulsões como estabilidade, comportamento reológico entre outras, facilita o entendimento dos fatores que influenciam o processamento das emulsões, bem como características finais de qualidade que devem ser alcançadas (McCLEMENTS, 1999).

As propriedades das emulsões mais estudadas pelos pesquisadores da área são detalhadas a seguir.

2.9.2. Condutividade

Segundo Schramm (1992) essa propriedade pode ser usada para distinguir emulsões A/O de O/A, pois a condutividade da fase aquosa, quando é a fase externa, é muito maior do que quando a fase oleosa é a fase dispersa. Existem inúmeras equações para descrever a condutividade de emulsões, K_E , duas delas são mostradas a seguir. Se a condutividade da fase dispersa, K_D , é muito menor que a da fase contínua, K_C ,

$$K_E = \frac{8K_C(2-\phi)(1-\phi)}{(4+\phi)(4-\phi)} \quad (7)$$

Onde ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa. Se, de outra forma, a condutividade da fase dispersa é muito maior que a condutividade da fase contínua, então,

$$K_E = \frac{K_C(2+\phi)(1+\phi)}{(2-\phi)(1-\phi)} \quad (8)$$

Pode-se visualizar na Figura 5, o comportamento da condutividade, conforme a fase externa da emulsão. Neste caso temos primeiramente, a água como fase externa (O/A), logo a condutividade é alta, a medida que vai diminuindo a concentração de água na emulsão, esta medida também reduz.

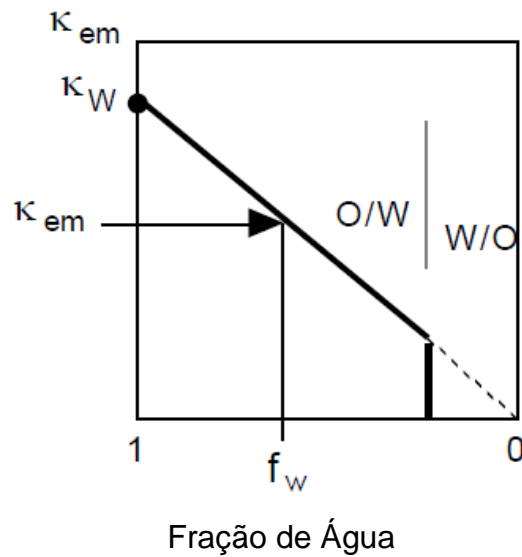


FIGURA 4. DEMONSTRAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA CONDUTIVIDADE EM UMA EMULSÃO, CONFORME SUA FASE CONTÍNUA.

FONTE: SALAGER *et al.*, 2001.

2.9.3. Tamanho de gotas

De previsões estatísticas as gotas das emulsões têm diâmetros maiores que $0,2\ \mu\text{m}$ podem ser maiores que $50\ \mu\text{m}$. Segundo Schramm (1992), a estabilidade de uma emulsão não é necessariamente uma função do tamanho das suas gotículas, no entanto existe um tamanho ótimo para cada tipo de emulsão. Já para outros autores, há relação entre o tamanho das gotas e da estabilidade, sendo que quanto menor as partículas, maior a estabilidade da emulsão.

Para Schramm (1992), caracterizar uma emulsão em termos de uma distribuição de gotas é bastante comum, mas generalizar é inapropriado porque uma distribuição de tamanho é inevitável. A distribuição das gotas também tem uma importante influência na viscosidade. Devido interações eletrostáticas ou estéricas, a viscosidade da emulsão pode ser maior quando o tamanho das gotas for relativamente homogêneo.

Emulsões altamente concentradas, que contém fração de volume da fase dispersa maior do que 0,74, corresponde ao arranjo mais compacto, uniforme e indeformável das gotículas (PRINCEN, 1979; LISSANT, 1966). Segundo

Schramm(1992), esta fração interna é a máxima para emulsões uniformes, no entanto podem ser feitas emulsões com fração da fase interna de 99%. No ponto de inversão, quanto mais baixa ao valor da concentração da fase dispersa, mais baixa é a viscosidade neste ponto.

Para o cálculo do diâmetro médio das gotas presentes nas emulsões, utilizou-se o Diâmetro de Sauter. Este método considera a relação da área e volume das partículas, e que todas elas possuem o mesmo coeficiente. A equação 9 mostra como o cálculo é realizado.

$$D_p = D_{32} = \frac{\sum Np.d^3}{\sum Np.d^2} \quad (9)$$

Sendo, N_p : Número de partículas com determinado diâmetro e d : diâmetro da partícula.

2.9.4. Estabilidade

É importante para os processos definir como e por quanto tempo uma emulsão formada é estável. Quando isto deixa de acontecer ocorre a separação das duas fases líquidas presentes. A quebra da emulsão pode ocorrer por diferentes maneiras, tal como a Figura 6 ilustra.

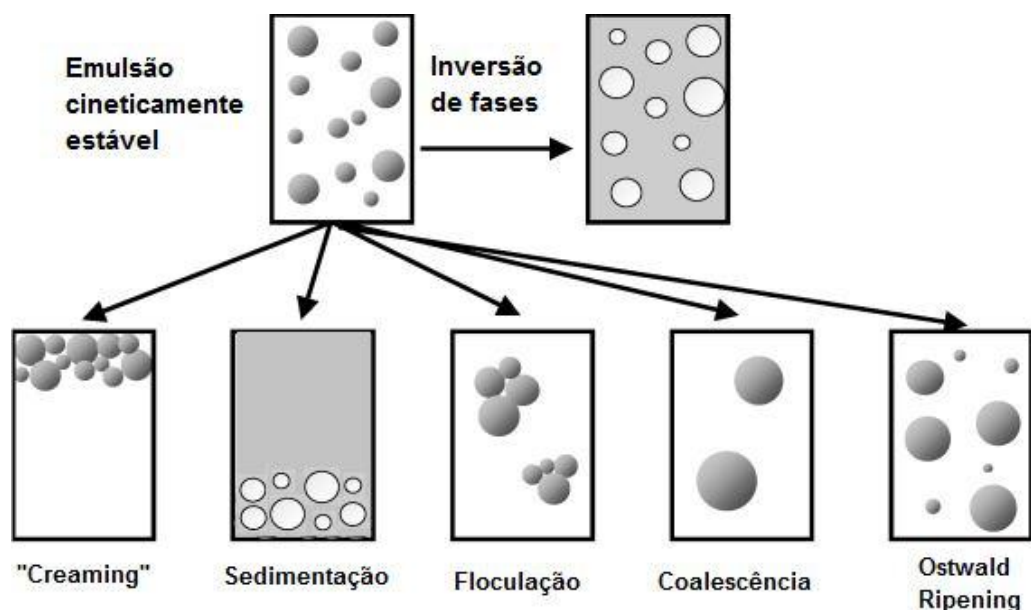


FIGURA 5 - PROCESSOS DE QUEBRA DE EMULSÃO.

FONTE: MCCLEMENTS,2007.

A inversão de fases é a transformação da emulsão óleo em água em uma emulsão água em óleo ou o vice-versa. A sedimentação e o “creaming” resultam da diferença de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua, o que produz duas camadas de separação na emulsão que possuem diferentes concentrações da fase dispersa, uma delas contendo uma grande concentração da fase dispersa, o que irá produzir a agregação; podem ocorrer antes da floculação, ou após a coalescência, e são processos de separação gravitacional.

A floculação ou ainda coagulação ocorre quando as gotas tendem a formar um agregado sem mudança na área superficial total. Nesse processo, as gotas se aproximam e ficam em equilíbrio nesta condição.

A coalescência é um processo onde duas ou mais gotas de uma emulsão fundem-se para formar uma única gota maior, reduzindo a área superficial total. Por fim, *Ostwald Ripening*, também chamado de degradação difusional, é um processo onde gotas grandes aumentam de tamanho através do consumo de gotas menores. (McCLEMENTS, 2007; PACHECO, 2009).

Os mecanismos de quebra de inversão frequentemente apresentam uma relação intrínseca. Por exemplo, o aumento do tamanho das gotas devido à floculação, coalescência ou *Ostwald Ripening* geralmente conduz a um incremento na instabilidade das gotas na separação gravitacional. Por sua vez, se as gotas se aproximam por causa da separação gravitacional ou da floculação elas estão mais susceptíveis à coalescência (McCLEMENTS, 2007).

2.9.5. Tensão Superficial e Interfacial

A tensão superficial é resultado da assimetria das forças de coesão entre as moléculas da superfície e do interior do líquido. É a tensão superficial que é responsável pela formação de gotas de geometria próxima à esférica e que está relacionada às forças de Van der Waals, forças de dipolo forte e pontes de hidrogênio atuando pela atração entre as moléculas. A tensão superficial é alta em líquidos muito polares, líquidos iônicos e sais fundidos. As substâncias apolares apresentam menores valores de tensão superficial, pois as forças de atração entre essas moléculas são muito mais fracas (DALTON, 2012).

A tensão interfacial é uma tensão superficial entre dois condensados imiscíveis, como dois líquidos ou sólido/líquido. Essa imiscibilidade, normalmente, ocorre em virtude das grandes diferenças entre os valores das forças de coesão entre as moléculas desses líquidos. Quanto maior as diferenças de coesão entre os dois líquidos, menor solubilidade entre eles e maior a tensão superficial. Conforme a solubilidade entre dois líquidos vai aumentando, a tensão interfacial é reduzida. Quando a tensão interfacial se aproxima o zero, a interface deixa de existir e há a formação de uma solução única e homogênea (DALTIM, 2012).

2.10. TENSOATIVOS

Os tensoativos apresentam afinidade por óleos, gorduras e superfícies das soluções com sólidos, líquidos ou gases, mas também pela água, podendo pertencer aos dois meios. Essas características permitem que os tensoativos sejam utilizados como conciliadores dessas fases imiscíveis, formando emulsões, espumas, suspensões, microemulsões ou propiciando a umectação, formação de filmes líquidos e detergência de superfícies.

Tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica, responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (HUNTER, 1992).

Quando um tensoativo é adsorvido na superfície das gotas ele tende a diminuir a tensão interfacial e aumentar a viscosidade interfacial. A diminuição da tensão interfacial ocorre, pois, quando o tensoativo é adsorvido na interface surgem forças de expansão que agem contra a tensão interfacial normal. No caso da viscosidade interfacial, um aumento é interessante, pois causa um aumento na resistência mecânica das gotas diminuindo a coalescência (SCHRAMM, 1992).

2.10.1. Tipos de tensoativos

As quatro classes básicas de tensoativos são: aniônicos, catiônicos, não iônicos, anfóteros e zwitteriônicos (MYERS, 2006). Os tensoativos não iônicos são

denominados detensoativosetoxilados, nos quais o grupo hidrofílico é formado por uma cadeia de moléculas de óxido de eteno polimerizada fixada a uma parte apolar. Exemplos são: éster graxo de sorbitan, conhecido como Span e seu correspondente etoxilado Tween(SCHRAMM, 2000).

O Span 60, $C_{24}H_{46}O_6$ é umtensoativo lipofílico, ou seja, tem afinidade pela fase oleosa formando, portanto, emulsões do tipo água em óleo (A/O), com valor HLB de 4,7.

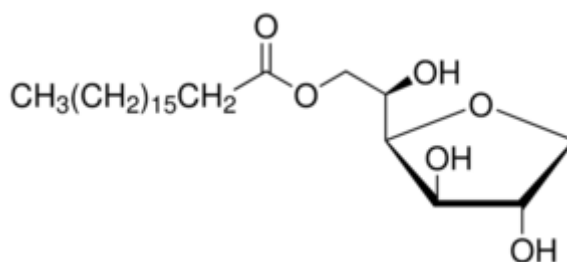


FIGURA 6. ESTRUTURA MOLECULAR DO SPAN 60.

FONTE: SIGMA ALDRICH, 2014.

O Tween 80, $C_{64}H_{124}O_{26}$, é um tensoativo hidrofílico, com afinidade para fase aquosa, favorecendo a formação de emulsões do tipo óleo em água (O/A), com valor HLB de 15.

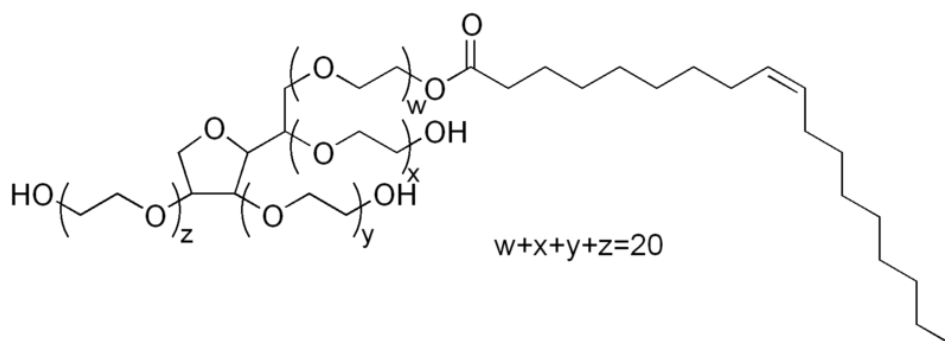


FIGURA 7. ESTRUTURA MOLECULAR DO TWEEN 80.

FONTE: MERCK, 2012.

2.10.2. Concentração Crítica Micelar – CMC

Em soluções diluídas as moléculas dos tensoativos apresentam-se dispersas, enquanto que em soluções mais concentradas organizam-se em agregados moleculares, que geralmente contêm de 50 a 100 moléculas, denominados micelas. A principal razão que leva os monômeros de tensoativos a se associarem sob a forma de micelas é a diminuição da área de contato entre as cadeias hidrocarbônicas do tensoativo e da água. (RIZZATI, 2009).

A concentração onde se inicia o processo de formação das micelas, micelização, é denominada concentração micelar crítica (CMC), que é uma propriedade intrínseca e característica do tensoativo a uma dada temperatura e concentração eletrolítica (MINATTI, 1996).

A CMC é de fundamental importância para processos que envolvem tensoativos, pois a eficiência desses compostos é maior quando uma quantidade significativa de micelas encontra-se presente.

A concentração crítica micelar pode ser considerada a mais baixa concentração em que o tensoativo livre está em equilíbrio com as micelas. Existe então um equilíbrio dinâmico em concentrações superiores à CMC, em que a constante de equilíbrio é variável, pois, a concentração de tensoativo organizado em micelas cresce com o aumento da concentração total (DALTIM, 2012). Tal comportamento pode ser verificado através da Figura 8.

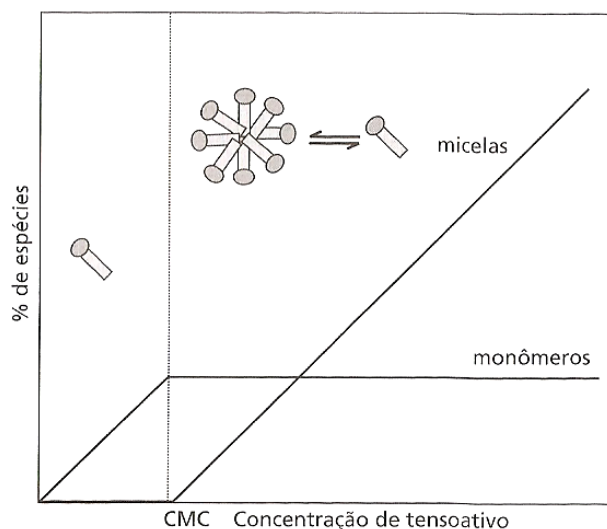


FIGURA 8. RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE MOLÉCULAS DE TENSOATIVO LIVRE E DE MOLÉCULAS DE TENSOATIVOS AGREGADAS EM MICELAS COM A CONCENTRAÇÃO TOTAL DE TENSOATIVO.

FONTE: DALTIM, 2012.

A alteração nas propriedades, que ocorrem quando se formam micelas é marcado por transições bruscas em muitas grandezas físicas tal como a tensão superficial, viscosidade, condutividade, turbidez e de ressonância magnética nuclear da solução (STUPP *et al.*, 1997). Alterando assim a característica de uma emulsão, por exemplo, a sua estabilidade ou o seu comportamento reológico.

Segundo Schramm (1992), a CMC varia suavemente com a variação da temperatura, o que indica que o calor de formação de micelas é baixo, ou seja, a formação de micelas absorve pouca energia do meio. Da equação 3 e sabendo-se que a formação de micelas é fortemente espontânea $\Delta G < 0$ e ocorre sempre que alcançada a CMC, fica claro que o parâmetro mais importante da formação de micelas é o entrópico.

2.11. CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA A REVISÃO DA LITERATURA

A partir do estudo da literatura observa-se a importância das emulsões na indústria do petróleo e sua constante presença desde os poços até as refinarias. As emulsões do tipo A/O são altamente viscosas e não desejadas, devido ao alto custo com transporte. Uma alternativa para este ponto é a inversão de fases da emulsão, e esta pode ser feita por diferentes caminhos.

Na literatura existem poucos estudos com a abordagem para a indústria do petróleo juntamente com os fenômenos físico-químicos que envolvem a inversão de fases, tais como: caráter da fase oleosa, HLB do(s) surfactante(s) e temperatura do processo. Principalmente nas categorias óleos médios e pesados, em que se a viscosidade de fase externa é bastante alta, são necessárias alternativas para diminuição de custos na indústria do petróleo. O estudo realizado neste trabalho é apresentado na sequência.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para execução dos experimentos deste trabalho utilizaram-se os materiais e metodologia descritos a seguir.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Fase Aquosa

Para representar a fase aquosa de uma emulsão de petróleo usou-se Água Destilada, em que se espera baixa concentração de impurezas que possam interferir nas análises. Num primeiro momento adicionou-se Cloreto de Sódio PA, porém a presença do eletrólito não permitiu a determinação do ponto de inversão das emulsões.

3.1.2. Fase Oleosa

Para representar o petróleo, utilizaram-se determinadas misturas volumétricas de N-Heptano PA Neon, reagente que marca a presença de substâncias parafínicas, e Tolueno PA Neon, reagente que simula as espécies aromáticas presentes no petróleo. Escolheu-se utilizar esta mistura como a fase oleosa, pois é possível simular diferentes tipos de petróleo, mais leves ou mais pesados, além disto, não há outras impurezas. O estudo pretende avaliar apenas a influência de um óleo parafínico ou aromático, conforme os parâmetros avaliados na pesquisa.

3.1.3. Tensoativos

Foram utilizados dois tensoativos não iônicos, Span 80 Sigma Aldrich de caráter lipofílico e Tween 80 Vetec de caráter hidrofílico.

Ainda fez-se uso dos tensoativos Span 20 e Tween 60 para teste, os quais não tiveram bons resultados, logo não possível a sua utilização.

3.2. EQUIPAMENTOS

3.2.1. Agitador Mecânico

Na Etapa I, utilizou-se o homogeneizador Silverson LR4T (Figura 12) a 10000 rpm alocado no laboratório Emultec – Laboratório de Emulsões.

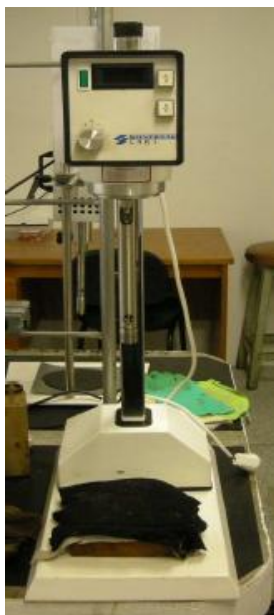


FIGURA 9. AGITADOR SILVERSON LR4T.

3.2.2. Agitador Ultrassônico

Na Etapa II, utilizou-se o Ultrassom UIP500 W (Figura 13) da marca Hielscher, na amplitude de 80, este equipamento pertence ao LES - Laboratório de Engenharia de Separações.



FIGURA 10. AGITADOR ULTRASSÔNICO UIP500HD.

3.2.3. Condutivímetro

Para determinar o ponto de inversão de fases, realiza-se a medida de condutividade da fase externa da emulsão, se esta fase for a água o valor lido de condutividade será alto, se a fase externa for óleo então a medida terá valor pequeno. O ponto de inversão a que se refere neste trabalho é referente a uma mudança da formulação da emulsão, ou seja, de A/O para O/A. Para tal, o equipamento usado é da marca Gehaka modelo CG 1800 (Figura 11) alocado no Emultec. O equipamento é calibrado a cada utilização.



FIGURA 11. CONDUTIVÍMETRO CG 1800.

3.2.4. Viscosímetro

Todas as emulsões feitas durante o planejamento experimental da Etapa I (Item 3.2 deste trabalho) e aquelas da Etapa II (Item 3.2 deste trabalho) foram analisadas no viscosímetro Brookfield DV II + Pro, juntamente com o software RheocalcV 3.3 Build 49-1, alocados no Emultec. Para cada amostra utilizou-se o spindle mais adequado, visando sempre a medida mais precisa, podendo ser o SC4-18, SC4-34 ou SC4-25. A Tabela 5 apresenta as faixas de viscosidade de cada spindle fornecida pelo fabricante, sendo o primeiro para amostras menos viscosas, o segundo média viscosidade e o último amostras mais viscosas. Esta análise foi realizada para verificar a influência da relação óleo-água e da inversão de fases no comportamento reológico na inversão. O equipamento mostrado na Figura 12 foi calibrado antes da sua utilização.

TABELA 5. FAIXA DE VISCOSIDADE DINÂMICA DOS SPINDLES UTILIZADOS.

	Spindle 18	Spindle 34	Spindle 25
Faixa de viscosidade (cP)	1,5- 30000	30-600000	240-4,8x10 ⁶

FONTE: MANUAL BROOKFIELD.



FIGURA 12. VISCOSÍMETRO BROOKFIELD DV II + PRO ACOPLADO AO BANHO TERMOSTÁTICO.

A programação para o software utilizado para as medidas de viscosidade é a seguinte:

SSP: Seleção do Spindle, depende de cada amostra;

SSN: Taxa de cisalhamento utilizada (s^{-1}), foi padronizada em $10 s^{-1}$;

LSC: Número de medidas, 26 pontos por amostra;

WTI: Tempo entre as medidas, padrão de 00:00:10;

SSI: Aumento da taxa de Cisalhamento por medida, de 2 a $5 s^{-1}$;

DSP: Comando para salvar dados;

LEC: Comando para finalizar.

3.2.5. Microscópio



FIGURA 13. MICROSCÓPIO ZEISS.

As emulsões foram analisadas em um microscópio invertido Zeiss, Observer D1 (Figura 13), com captura de imagem, utilizando o software AxioVision. Esta análise foi feita para acompanhamento do mecanismo de inversão de fases. A análise foi instantânea, ou seja, após realizar a emulsificação, as amostras já foram imediatamente encaminhadas ao microscópio. Todas as análises foram realizadas com a lente objetiva A-Plan 100x/1.25Oil Ph3, optvar de 1,6, tempo de exposição de 3,4 ms e aproximação de 1000 X.

3.2.6. Image J

As imagens tiradas da câmera do microscópio precisam ser previamente tratadas para que se possa avaliar o tamanho e a distribuição das gotas. Para isto utilizou-se um software livre, chamado Image J (<http://imagej.nih.gov/ij/>). Este permite delimitar o que se interessa nas fotos, ou seja, as gotas presentes. O procedimento do algoritmo do software foi padrão para todas as fotos. O programa permite calcular a área superficial das gotas, que são visualizadas como círculos, além disto nos fornece a distribuição do tamanho destas gotas. Estes dados foram inseridos em uma Planilha do Excel e calculou-se então o diâmetro de Sauter. Gotas menores que $0,45\mu\text{m}$ foram excluídas, pois a sua identificação, tanto visual quanto através do programa é muito difícil.

O tratamento da imagem é realizado para ressaltar as características de interesse, no caso o contorno das gotas e eliminar as gotas de camadas inferiores. Logo, para cada amostra estudada o procedimento deve ser reavaliado. O algoritmo usado no software, foi:

1. *File>Open*, em que é possível escolher dentre os arquivos existentes a foto a ser tratada;
2. *Straightlineselection*. Determinação de um escala com tamanho conhecido para que o programa tenha uma referência. A foto a ser tratada precisa ter uma escala com tamanho conhecido;
3. *Analyze>Set Scale*. Acrescenta-se o valor conhecido da foto em questão;
4. *Process>Sharpen*, em que o contraste da imagem é aumentado, porém esta etapa é opcional para cada foto;
5. *Process>FindEdges*, etapa em que o software detecta as gotas existentes;
6. *Process>Filters>GaussianBlur*, suaviza os tons de cinza da imagem, adota-se ataxa de sigma (radius) para 0,5 e assinala a opção *ScaledUnits* de modo que o filtro limpe melhor a imagem;
7. *Process>Binary>MakeBinary*, a análise de imagens do programa visualiza apenas imagens binarizadas;
Após tratar a imagem fazem-se as análises:
8. *Analyze> Set Measurements*. Selecionam-se quais medidas serão calculadas pelo programa como área, perímetro e outros;

9. *Analyse>AnalyseParticle*. Seleciona-se as opções *ExcludeonEdges* para eliminar a contagem das gotas que estão em contato com as paredes, *Display Results* para os valores calculados e *ClearResults* para apagar estes dados em futuras análises. Seleciona-se também a opção *Show >Outline* para gerar uma nova imagem indicando os contornos e a numeração das gotas. Esta etapa é muito importante, pois ajuda o observador a comparar a foto real e aquela tratada pelo software, neste momento é possível verificar se o programa está calculando corretamente.
10. Os dados de área são exportados para o Excel e calculam-se os diâmetros das gotas, através do Diâmetro Médio de Sauter.

3.2.7. Estabilidade

Nas amostras em que se analisou estabilidade, verificou-se o seu comportamento instantâneo, ou seja, se a emulsão tem quebra imediatamente após se cessar o fornecimento de energia, esta é considerada instável, pois não será possível a sua caracterização adequada, além disto, também outro parâmetro foi estabilidade de pelo menos 72 h, visando à garantia de transporte de uma emulsão invertida. As emulsões foram colocadas em tubos centrífugos graduados de 15 cm, lacradas com papel filme, permanecendo estes em repouso a temperatura ambiente, acompanhados diariamente. A Figura 14 demonstra a forma como foi feita esta análise, O tempo de estabilidade foi determinado a partir da visualização da quebra da emulsão, podendo ser verificada a presença de duas fases.



FIGURA 14. FORMA DA ANÁLISE DE ESTABILIDADE.

3.2.8. Análise Estatística

Com os dados obtidos também se realizou análise estatística e para isto utilizou-se o software Statistica.

Primeiramente, os dados de porcentagem de água na emulsão invertida foram analisados. Utilizando 95% o intervalo de confiança, avaliou-se o melhor modelo a ser utilizado para os experimentos, buscando um maior índice de correlação.

Após a manipulação no software, estudou-se a validade do modelo obtido. Este estudo é feito através do software pela tabela do ANOVA. Para isto os efeitos estimados para variância dos dados, graus de liberdade e média padrão foram inseridos numa Planilha do Excel, a partir deles se calcula o fator f experimental e compara-o com o f tabelado (t-student, $\alpha=0,05$).

A lógica do ANOVA é que se existir efeito o tratamento estatístico, o fator f observado (experimental), calculado através dos valores de regressão e resíduo, deve ser significativamente maior que o f esperado (tabelado t-student, $\alpha 0,05$); o f observado, através do cálculo da falta de ajuste e do erro puro, deve ser menor que o f tabelado. Pela comparação dos fatores f, tem-se a validação do modelo obtido. Para isto, monta-se a Tabela 6. Sendo, p: parâmetros do planejamento experimental, n: ensaios totais e m: ensaios distintos, sem as repetições.

TABELA 6. VALIDAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO.

	Referência	SS	Graus de Liberdade	MS	f observado
1	Regressão	=5-2	p-1 (7)	1/7(12)	=11/12
2	Resíduo	= 3+4	n-p (8)	2/8(13)	
3	Falta de Ajuste	Fornecida pelo ANOVA	m-p (9)	3/9(14)	=13/14
4	Erro puro	Fornecida pelo ANOVA	n-m (10)	4/10(15)	
5	Erro Total	Fornecida pelo ANOVA			
6	R ²	=1/6			

3.3. METODOLOGIA

De forma simplificada, a sequência do trabalho é apresentada no fluxograma a seguir (Figura 15).

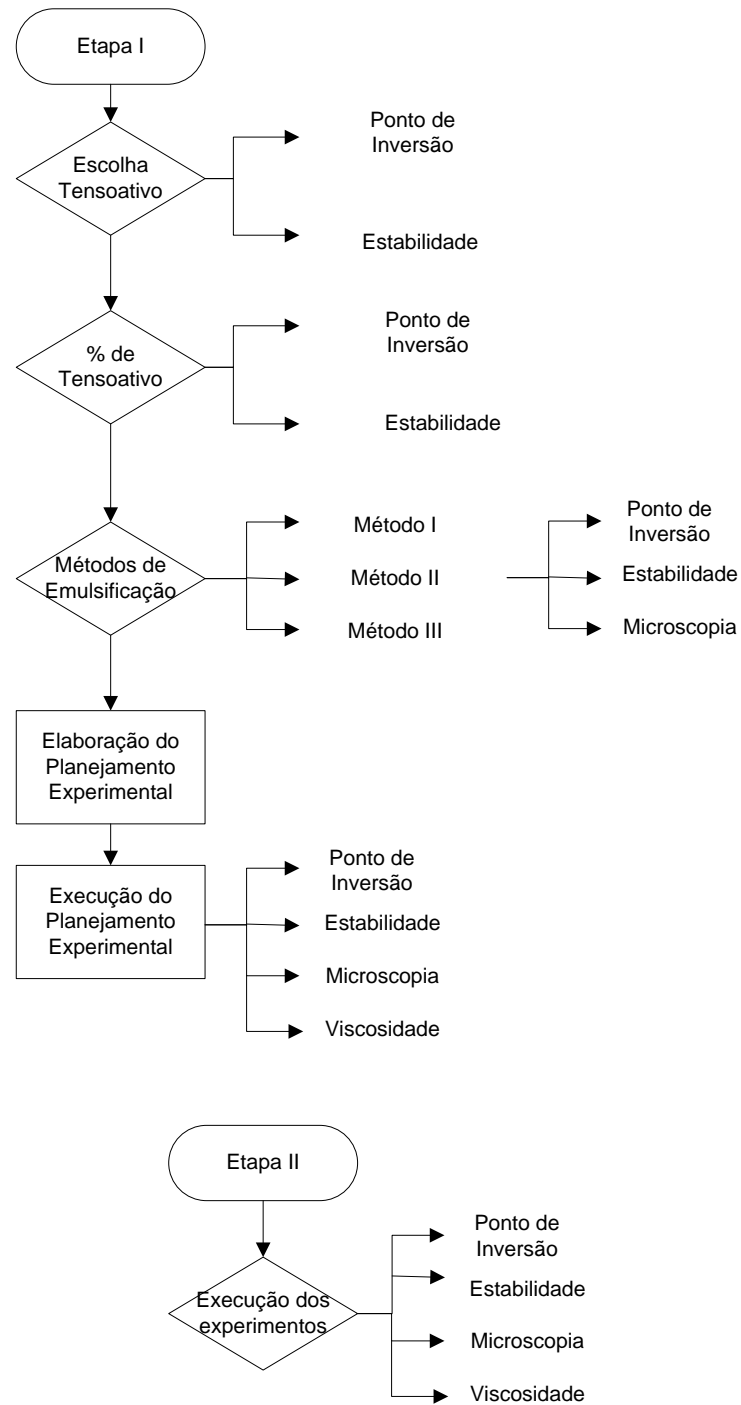


FIGURA 15. FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DAS ETAPAS DO TRABALHO.

Antes da realização das etapas e subetapas do trabalho, os reagentes foram caracterizados, quanto a sua viscosidade e densidade. A medida de densidade foi realizada em triplicata, a 20°C, no laboratório LACTA – Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada, utilizando equipamento densímetro DMA 5000 M da marca Anton Paar. A medida de viscosidade também em triplicata foi feita no laboratório EMULTEC, utilizando viscosímetro Brookfield DV++ Pro. Os resultados obtidos são apresentados no Item 4 deste trabalho.

Etapa I- Emulsificação em agitador mecânico – Processo em Batelada

1) Escolha do Tensoativo utilizado

Foram testados primeiramente 4tensoativos: Span 60, Span 20, Tween 80 e Tween 60. Sendo os dois primeiros lipofílicos e últimos hidrofílicos.

Utilizou-se o Método I (explicado no item 2-Estudos dos Métodos de Emulsificação) – de emulsificação direta para testá-los. Este método prevê adição de Água e Óleo concomitantemente antes da agitação.

As emulsões para escolha do tensoativo foram preparadas com a fase oleosa sendo 50% Tolueno e 50% N-Heptano, a 20°C, em agitação durante 3 minutos a 10000 rpm em homogeinizador mecânico. Foi utilizado um volume de 20ml por emulsão.

Utilizou-se concentração de 2% em massa de tensoativo, esta calculada a partir da massa total de emulsão, primeiramente, foram realizados todos os ensaios com esta porcentagem. Após determinados quais os tensoativos a serem trabalhados, testaram-setambém nas concentrações de 0,5% e 1%, porém diante dos resultados de estabilidade, optou-se pela continuidade dos experimentos com 2% de tensoativo.

Nesta etapa foi analisado o ponto de inversão através de medida de condutividade e também a estabilidade da emulsão.

2) Estudo dos Métodos de Emulsificação

A inversão catastrófica pode ocorrer de duas formas: por emulsificação direta, ou seja, quando a adição dos reagentes é feita antes da agitação, ou por

emulsificação dinâmica, quando a fase interna é adicionada continuamente durante a agitação (BOUCHAMA *et al.*, 2003; THAKUR *et al.*, 2008). A inversão dinâmica, quando a adição da fase é feita rapidamente ocorre a formação de gotas grandes. Caso a adição seja feita lentamente, ocorre a formação de uma emulsão múltipla intermediária que inverte para uma emulsão com gotas pequenas, como é apresentado na Figura 16(SALAGER, 2006).

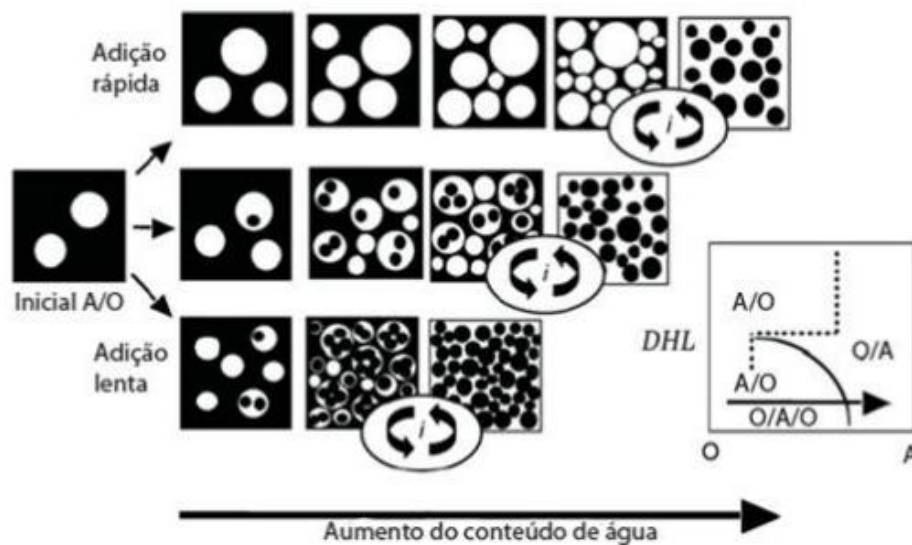


FIGURA 16. INVERSÃO DINÂMICA.

FONTE: SALAGER, 2006.

Para este estudo utilizou-se de três métodos distintos de preparação de emulsão.

Método I – Adição de Água e Óleo concomitantemente antes da agitação;
 Método II – Adição Gradual de Água em Óleo com Tensoativo, durante a agitação(inversão catastrófica “pura”);
 Método III – Adição Gradual de Óleo em Água com Tensoativo, durante a agitação.

Primeiramente foram testados os três métodos citados de emulsificação, com diferentes proporções de tensoativo, temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, rotação em homogeneizador a 10000 rpm durante 3 minutos. O objetivo dessa avaliação foi verificar qual método seria utilizado na continuidade dos estudos. A Tabela7mostraos experimentos realizados em triplicata.

Os ensaios foram iniciados com uma emulsão com 10% de água e 90% de óleo, e a fração de água foi aumentada gradualmente, até que a fração de água atingisse 90%, variando de 10% entre as amostras.

TABELA 7. CONDIÇÕES ESTUDADAS PARA CADA MÉTODO-DOSAGENS MÁSSICAS.

Método I	Span 60
Método II	Tween 80
Método III	1/2 Span 60 + 1/2 Tween 80
	1/3 Span 60 + 2/3 Tween 80
	2/3 Span 60 + 1/3 Tween 80

3) Elaboração e Execução do Planejamento Experimental

Depois do estudo dos métodos, seguiu-se o estudo com o Método I, devido aos resultados obtidos e facilidade de reprodutibilidade. As emulsões foram preparadas de acordo com o planejamento experimental, variando: proporção de tensoativo, temperatura e proporção da fase oleosa. Foi verificada a influência destes três fatores com a realização de um planejamento fatorial 2^3 . A Tabela 8 apresenta os níveis para cada fator. O planejamento é apresentado na Tabela 9.

TABELA 8. NÍVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^3 .

Fatores	Nível -	0	Nível +
Temperatura, °C	10	20	30
Composição do Óleo, %H/ %T	25/75	50/50	75/25
Tensoativo	Span	½ Span+ ½ Tween	Tween

TABELA 9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^3 .

Ensaio	Temperatura	Tensoativo	Razão Óleo
1	+	+	+
2	+	-	-
3	+	+	-
4	+	-	+
5	-	+	+
6	-	-	-
7	-	+	-
8	-	-	+
PC	0	0	0

Este planejamento nos permite realizar 8 diferentes tipos de ensaios e análise no ponto central.

Os ensaios foram realizados em triplicata nos níveis máximo e mínimo, e em quintuplicata no ponto central, gerando 29 pontos experimentais.

A resposta direta é a porcentagem de água no intervalo de inversão de fases. Além da condutividade, foram analisadas a viscosidade e a microscopia ótica para acompanhamento da inversão, e controlada a sua estabilidade até 72 horas.

O procedimento experimental seguido foi:

1. Preparar a emulsão desejada;
2. Pesar 2% em massa do tensoativo utilizado;
3. Preparar o banho;
4. Levar ao agitador Silverson, permanecendo durante 3 minutos a 10000 rpm;
5. Medir condutividade;
6. Medir viscosidade;
7. Visualizar em microscópio;
8. Armazenar a emulsão em tubo centrífugo para analisar estabilidade.

Etapa II – Emulsificação em Ultrassom – Processo Contínuo

Após a realização dos experimentos da Etapa I sendo estes em batelada, notou-se a necessidade da aplicabilidade num processo real e, portanto que pudesse ser realizado num sistema contínuo.

Diante disto, estudou-se a inversão de fases utilizando um equipamento de ultrassom para fornecimento de energia às emulsões. Assim como na agitação mecânica, a energia inserida é de alto valor e a formação de gotículas se dá por turbulência e cisalhamento.

Utilizando-se os melhores resultados obtidos na Etapa I, seguiu-se para testes da Etapa II. Viu-se aqui um diferencial para o trabalho, já que ainda não há tal estudo na literatura, de forte aplicabilidade.

A seguir, na Figura 17 apresenta-se um fluxograma simplificado do sistema contínuo. E na Figura 18 uma foto do sistema real.

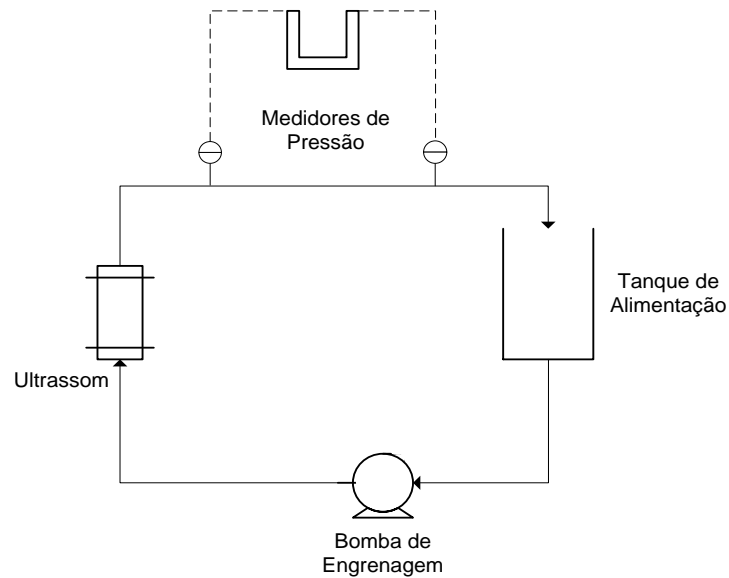


FIGURA 17. FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO SISTEMA CONTÍNUO COM ULTRASSOM UTILIZADO NA ETAPA II.



FIGURA 18. SISTEMA UTILIZADO NA ETAPA II. EM VERDE ESTÁ INDICADO O ULTRASSOM, EM AZUL O TUBO EM U PARA MEDIR DIFERENÇA DE PRESSÃO, EM AMARELO, INDICADA A BOMBA CENTRÍFUGA, E EM VERMELHO O TANQUE DE ALIMENTAÇÃO.

As análises realizadas nesta etapa foram as mesmas da Etapa I: condutividade, microscopia, viscosidade e estabilidade.

O procedimento operacional padrão pode ser verificado a seguir:

Método Água Gradual ou Óleo Gradual

1. Inicia-se ligando o sistema com 900 ml de óleo ou água;
 2. Liga-se a bomba;
 3. Liga-se o ultrassom, se este for utilizado;
 4. Marcar tempo;
 5. Acompanha-se temperatura do sistema;
 6. Acompanha-se Variação na pressão;
 7. Esperar até estas variáveis se manterem constantes;
 8. Retirar uma amostra;
 9. Fazer análise de viscosidade;
 10. Fazer análise microscópica;
 11. Aguardar 10 minutos;
 12. Devolver a amostra retirada ao tanque de alimentação;
 13. Acrescentar 100 ml de água ou óleo no tanque de alimentação;
 14. Aguardar estabilizar itens 4 e 5;
 15. Retirar uma amostra;
 16. Fazer análise de viscosidade;
 17. Fazer análise microscópica;
 18. Aguardar 10 minutos;
 19. Devolver a amostra retirada ao tanque de alimentação;
 20. Acrescentar 100 ml de água ou óleo no tanque de alimentação;
- Segue-se procedimento até ponto desejado.

Método Água Gradual ou Óleo Gradual – Partindo de emulsão formada

1. Preparar manualmente ou por meio de agitação mecânica uma emulsão com concentrações desejadas;
2. Mesmo do método anterior, com exceção dos itens 1, 13 e 20;
3. Item 1: Inicia-se ligando o sistema com 900 ml de emulsão;

4. Item 13: Acrescentar 100 ml de óleo ou água no tanque de alimentação;
 5. Item 20: Acrescentar 100 ml de óleo ou água no tanque de alimentação;
- Segue-se procedimento até ponto desejado.

Para um melhor entendimento do fenômeno como um todo, foram realizados testes somente com o escoamento da bomba, sem qualquer outra alteração no sistema inclusive com o uso do ultrassom, esta etapa tem a finalidade de avaliar qual a interferência causada pela bomba nas emulsões. Outros ensaios foram realizados com a utilização da bomba e do ultrassom, juntamente, para um estudo completo.

Primeiramente foram feitos testes para entender o funcionamento do sistema.

1. Teste Branco da bomba, partindo-se de uma emulsão 70% de óleo e 30% de água, a 2% de concentração mássica de tensoativo, somente com o frequência da bomba em 50 rpm;
2. Teste Branco do Ultrassom, partindo-se de uma emulsão 70% de óleo e 30% de água, a 2% de concentração mássica de tensoativo, somente com afrequência da bomba em 50 rpm e fornecimento de energia através do Ultrassom;

Seguiu-se para testes com perturbações nas razões água e óleo.

1. Emulsificação com adição gradual de água em fase oleosa, a 2% de concentração mássica de tensoativo, com escoamentovia bomba e aplicação de Ultrassom;
2. Adição Gradual de Óleo em uma emulsão 60% de óleo e 40% de água, a 2% de concentração mássica de tensoativo, somente com escoamento via bomba;
3. Adição Gradual de Óleo em uma emulsão 60% de óleo e 40% de água, a 2% de concentração mássica de tensoativo, om escoamento via bomba e aplicação de Ultrassom;
4. Adição Gradual de Água em uma emulsão 90% de óleo e 10% de água, a 2% de concentração mássica de tensoativo, somente com escoamento via bomba;

5. Adição Gradual de Água em uma emulsão 90% de óleo e 10% de água, a 2% de concentração mássica de tensoativo, com escoamento via bomba e aplicação de Ultrassom.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos experimentos realizados. Primeiramente, são mostrados os da Etapa I, referentes ao procedimento experimental em batelada. Após, seguem os resultados do processo contínuo, Etapa II.

4.1. ETAPA I- EMULSIFICAÇÃO EM AGITADOR MECÂNICO – PROCESSO EM BATELADA

4.1.1. Caracterização da fase oleosa

Primeiramente, foram determinadas características da fase oleosa, tais como são mostradas na Tabela 10.

TABELA 10. CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES.

	N-Heptano	Tolueno
Densidade (a 20°C)	0,71975 ±0,00001 g/cm ³ (VL: 0,68 g/cm ³)	0,86488 ±0,00001g/cm ³ (VL: 0,86g/cm ³)
Viscosidade (a 20°C)	0,33 ± 0,01cP (VL: 0,40 cP)	0,56 ± 0,01cP (VL: 0,58 cP)
Massa Molar	100,20 g/mol	92,14 g/mol
Fórmula Química	C ₇ H ₁₆	C ₇ H ₈

*VL= Valor da Literatura. FONTE: FISPQ, USP.

1. Escolha do Tensoativo utilizado e sua concentração

Alguns testes preliminares foram realizados a fim de se escolher o(s) tensoativo(s) entre os disponíveis. Adotou-se 2% em massa de tensoativo para estes ensaios, baseado nos ensaios anteriores com outras concentrações. A fase oleosa era composta por frações volumétricas de 50% de Tolueno e 50% de N-

Heptano. Foram testadas quatro substâncias: Tween60 (HLB=14,9);Span20 (HLB=8,6); Tween 80 (HLB=15); Span 60 (HLB=4,7). Aplicou-se nos testes o Método I de emulsificação, a 20 ± 1 °C.

Com a utilização do tensoativo Tween 60 as emulsões formadas foram extremamente instáveis, mesmo ocorrendo inversão de fases, houve quebra (observação de duas fases) poucos segundos após cessar a agitação, com isto as medidas de condutividade e viscosidade não têm confiabilidade.

O tensoativo Span 20 provocou a formação de emulsão, porém não se conseguiu realizar a inversão de fases, sendo, em todo o desenvolvimento de teste, o valor de condutividade baixo ($0,1 - 0,3 \mu\text{S/cm}$), isto evidenciou que a fase externa sempre foi a fase oleosa.

Com o Tween 80 obtiveram-se bons resultados, houve a inversão de fase com volume de 40% de água na emulsão, evidenciado pela leitura de condutividade de $20,8 \mu\text{S/cm}$, além disto, apresentou estabilidade para as posteriores análises.

O Span 60 da mesma forma que o Tween 80 apresentou boa estabilidade em suas emulsões, permitindo que as análises fossem realizadas. A emulsão testada inverteu aos 90% de água em sua composição.

Diante deste cenário, foram escolhidos para continuidade do estudo os tensoativos Tween 80 e Span 60. Sendo o primeiro de caráter hidrofílico e o segundo lipofílico. Li *et al.* (2010), em seu trabalho, também utilizaram Tween 80, pelo mesmo motivo citado: estabilidade da emulsão. Apresentam-se na Tabela 11 as características de cada um deles, sendo todos dados fornecidos por cada um dos fabricantes.

TABELA 11. CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS UTILIZADOS.

	Span 60	Tween 80
HLB	4,7	15
CMC(25°C)	$1,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	$1,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
Massa Molar	430g/mol	1310 g/mol
Fórmula Molecular	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_6$	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$

Após a escolha dos tensoativos, fizeram-se alguns testes idênticos aos realizados para determinação do tensoativo, mas com a finalidade de avaliar outras concentrações. Os testes realizados com 2% também foram refeitos com 1% e 0,5% (estas concentrações têm valores, respectivamente, 1×10^4 , 5×10^3 e $2,5 \times 10^3$ vezes maior que a CMC para Tween 80, e 4×10^4 , 2×10^4 e para Span 60). Os resultados obtidos para emulsões inversas podem ser verificados na Tabela 12.

TABELA 12. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO.

Tensoativo - Tween 80			
Concentração	0,50%	1%	2%
Estabilidade	Menor que 1h	Menor que 1h	Superior a 72 h
Ponto de Inversão (% de água na emulsão)	40%	40%	30%
Tensoativo – Span 60			
Concentração	0,50%	1%	2%
Estabilidade	Quebra instantânea	Quebra instantânea	Superior a 72 h
Ponto de Inversão (% de água na emulsão)	Não foi possível	Não foi possível	90%
Tensoativo - Tween 80 + Span 60			
Concentração	0,50%	1%	2%
Estabilidade	Menor que 24h	Menor que 24h	Superior a 72 h
Ponto de Inversão (% de água na emulsão)	40%	40%	60%

Com 0,5% e 1% de Tween 80, foi possível realizar algumas medidas de condutividade, porém estas eram muito instáveis, causando grandes variações nos seus valores, não se podendo confiar plenamente nos resultados obtidos. Utilizando Span 60, não se conseguiu fazer a leitura de condutividade confiável, logo não se obteve valor para ponto de inversão. Com uma mistura mássica equivalente dos dois tensoativos conseguiu-se realizar leitura de condutividade e determinar o ponto de inversão. A estabilidade das emulsões inversas foi inferior a 24 horas.

Mesmo com a garantia da CMC, pode-se observar que a estabilidade, nas concentrações de tensoativos utilizadas, varia. Isso pode ser utilizado para a comprovação da teoria sobre a formação de micelas, que diz, quanto maior a concentração, maior é a efetividade deste tensoativo, fornecendo à emulsão maior estabilidade. O interesse neste fator é relativo, pois cada processo requer uma

estabilidade, ou seja, alguns setores industriais necessitam de uma emulsão estável não reversível e em outros somente em parte da sua produção.

Estudos de Silva *et al* (1997), mostram que a inversão de emulsões torna-se mais difícil com o aumento da concentração de tensoativo, porém as emulsões do tipo O/A se tornam mais estáveis, o que retarda a inclusão da fase contínua, aumentando o tempo de inversão.

Através do gráfico, Figura 19, verifica-se um comportamento ascendente da estabilidade com um aumento da concentração mássica de tensoativo na emulsão.

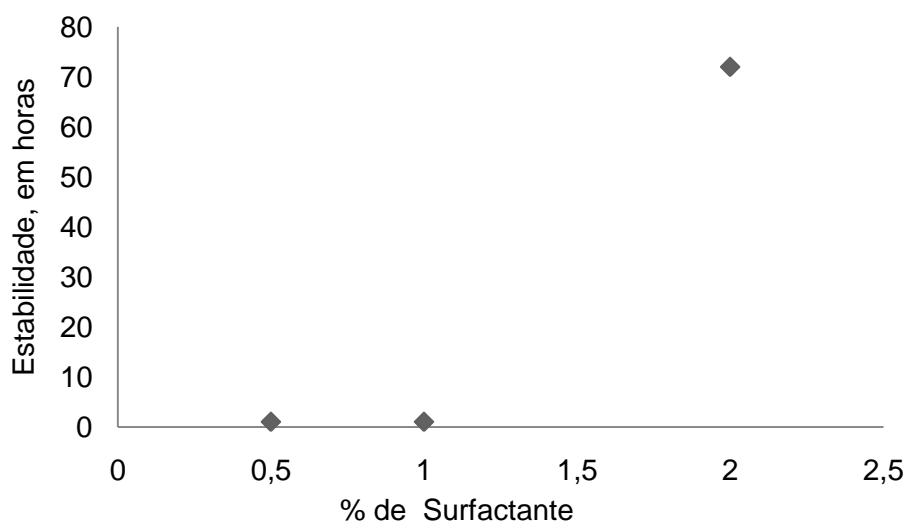


FIGURA 19. ESTABILIDADE DAS EMULSÕES COM TENSOATIVO TWEEN 80, AVALIADAS COM 0,5%, 1% E 2% DE CONCENTRAÇÃO MÁSSICA.

A proposta deste estudo é manter a emulsão estável durante o transporte do petróleo extraído até a utilização deste no refino. Além deste motivo, a concentração de 2% é mais adequada por permitir as análises posteriores, antes da quebra da emulsão, o que impossibilitaria a compreensão real das medidas realizadas, como por exemplo, viscosidade.

Li *etal*(2010), avaliaram este comportamento, em um sistema parafina-água, em relação à estabilidade (Figura 20), quanto maior a concentração de tensoativo mais estável a emulsão, atingindo em um momento um máximo. Para a aplicação neste trabalho, garante-se que com a porcentagem de 2% a emulsão ficará

invertida e estável ao menos 72 h, podendo ser transportada com menor viscosidade (Figura 20).

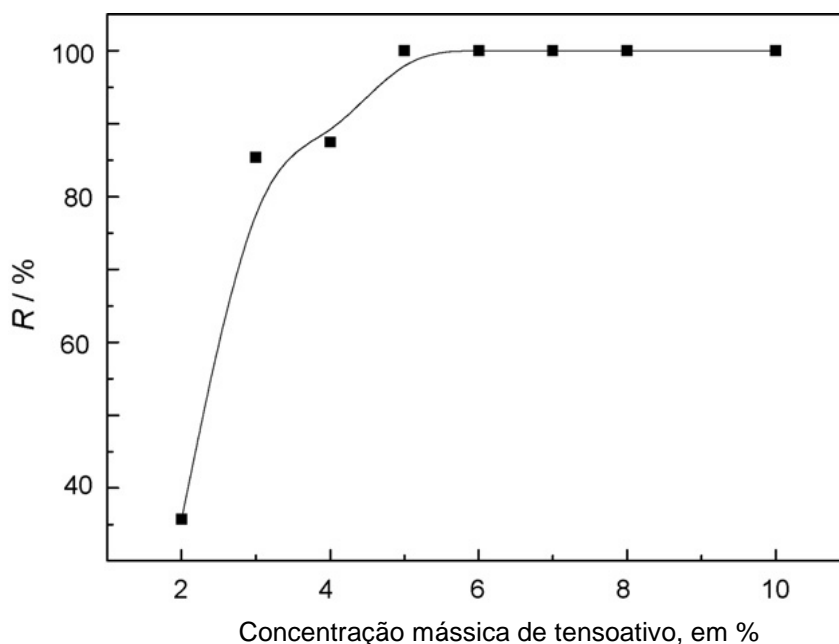


FIGURA 20. ESTABILIDADE (R%) *VERSUS* CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE TENSOATIVO EM EMULSÕES ESTUDADAS, SEGUNDO ARTIGO DE C. LI *ET AL*, 2010. SENDO $R = (\text{MASSA DA FASE EMULSÃO} / \text{MASSA FASE EMULSÃO} + \text{ÁGUA}) \cdot 100$

Feitas as determinações necessárias para os tensoativos, concentração e caráter, buscando sempre a estabilidade das emulsões, boa execução dos experimentos e as análises, seguiu-se então para a aplicação dos métodos de emulsificação.

4.1.2. Estudo dos Métodos de Emulsificação

Nesta etapa da pesquisa avaliou-se a influência do percurso da emulsificação. Três métodos de emulsificação dinâmica foram testados, com diferentes proporções de tensoativo, temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e razão volumétrica igual de água e óleo (50% de Tolueno e 50% de Heptano). O objetivo dessa avaliação foi verificar qual método seria utilizado na continuidade dos estudos. Os métodos utilizados foram descritos no item 3.2.

Para o Método I, as emulsões formadas apresentaram bons resultados de estabilidade, com exceção de pontos com 10% utilizando Span 60 e Tween 80, também aos 20% de água utilizando apenas Span 60. O restante das emulsões permanece estável durante pelo menos 72h, sendo as primeiras a quebrar neste período aquelas que continham 90% de água com Tween 80 (Tabela 13).

TABELA 13. RESPOSTAS DOS MÉTODOS DE EMULSIFICAÇÃO DINÂMICA TESTADOS, EM TRIPLICATA, CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE TENSOATIVO DE 2%.

Proporções mássicas dos tensoativos / % de Volume de Água	Pontos de Inversão		
	Método I O-A Direta	Método II A/O Gradual	Método III O/A Gradual
Span 60	90%	90%	50%
Tween 80	30%	40%	40%
1/2 Span 60 + 1/2 Tween 80	60%	90%	50%
1/3 Span 60 + 2/3 Tween 80	40%	90%	40%
2/3 Span 60 + 1/3 Tween 80	60%	80%	50%

O Método II apresentou as emulsões mais instáveis dentre os caminhos de emulsificação estudados. Emulsões apenas com Tween 80 se mostraram instáveis em todos os pontos, com quebra em poucos minutos após o encerramento da agitação. O mesmo ocorreu com as emulsões com Span 60. As emulsões com 1/2 Span 60 + 1/2 Tween 80, 1/3 Span 60 + 2/3 Tween 80 e 2/3 Span 60 + 1/3 Tween 80 permaneceram estáveis durante pelo menos 24 horas, com exceção daquelas com 10% e 20% de água, porém a inversão de fase destas foi tardia, foi necessária uma adição grande de água para que esta se tornasse a fase externa (Tabela 13).

O último método testado, III, apresentou pouca estabilidade com maior quantidade do tensoativo hidrofílico. Nos ensaios com Tween 80 e 1/3 Span 60 + 2/3 Tween 80, a leitura da condutividade se tornou difícil em razão da rápida quebra das emulsões, tornando as medidas não confiáveis. Nos demais casos, apresentou boa estabilidade (pelo menos de 24h) e rápida inversão. Este comportamento é

consistente com outros estudos, por exemplo de Li *et al.* (2010), Forgiarini *et al.* (2001), e Fernandez *et al.* (2004).

Para obter melhor entendimento das alterações dos resultados de método para método, também se analisou três pontos que apresentaram grandes diferenças no ponto de inversão. Na Tabela 14 os dados estão dispostos na seguinte maneira: a segunda linha se refere ao diâmetro de Sauter do ponto imediatamente antes da inversão, a terceira linha ao ponto de inversão e a quarta linha ao ponto imediatamente após a inversão.

TABELA 14. DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTEREM μm , PARA TESTES PRELIMINARES NA ANÁLISE DE MÉTODOS DE EMULSIFICAÇÃO.

Ensaio	Ponto	Método I	Método II	Método III
Span 60	Antes	3,2	3,2	3,1
	Inversão	2,7	2,1	2,1
	Após	3,1	2,8	3,1
1/3 Span 60 + 2/3 Tween 80	Antes	3,4	5,1	3,3
	Inversão	4,0	2,9	2,9
	Após	2,5	4,2	2,7
2/3 Span 60 + 1/3 Tween 80	Antes	5,6	2,8	6,4
	Inversão	4,3	2,4	2,1
	Após	4,6	3,1	3,2

Através da Tabela 14 pode-se verificar uma tendência a diminuição do diâmetro médio das gotículas quando a emulsão atinge o ponto de inversão. Este comportamento não foi verificado apenas no ensaio com 1/3 Span 60 + 2/3 Tween 80, no Método I. Neste caso pode ter ocorrido erro experimental, já que estas fotos foram tiradas apenas uma vez e que não é possível determinar o desvio dentre as medidas de diâmetro.

Após o ponto de inversão nota-se um aumento do diâmetro médio das gotas, com exceção dos ensaios do ponto de 1/3 Span 60 + 2/3 Tween 80, no Método I e no Método III.

Em alguns trabalhos, como de Bouchama *et al.* (2003), Thakur *et al.* (2008) e Salager (2006), sugere-se que a formação de emulsões múltiplas durante estágios

intermediários é um pré-requisito para uma emulsão final de óleo em água, para o caso da inversão catastrófica “pura”, naquelas em que ocorre adição lenta da fase dispersa. A formação destas emulsões múltiplas requer que o tensoativo hidrofílico esteja localizado inicialmente na fase óleo. Para exemplificar este comportamento as fotos da Figura 21 são do ensaio 1/3 Span 60 + 2/3 Tween 80 utilizando o método II. Nas imagens 1, 2 e 3 verifica-se a presença de emulsões múltiplas, a presença de gotas interiores a outras gotas. Na imagem 4, no ponto de inversão, a emulsão passa a ser simples.

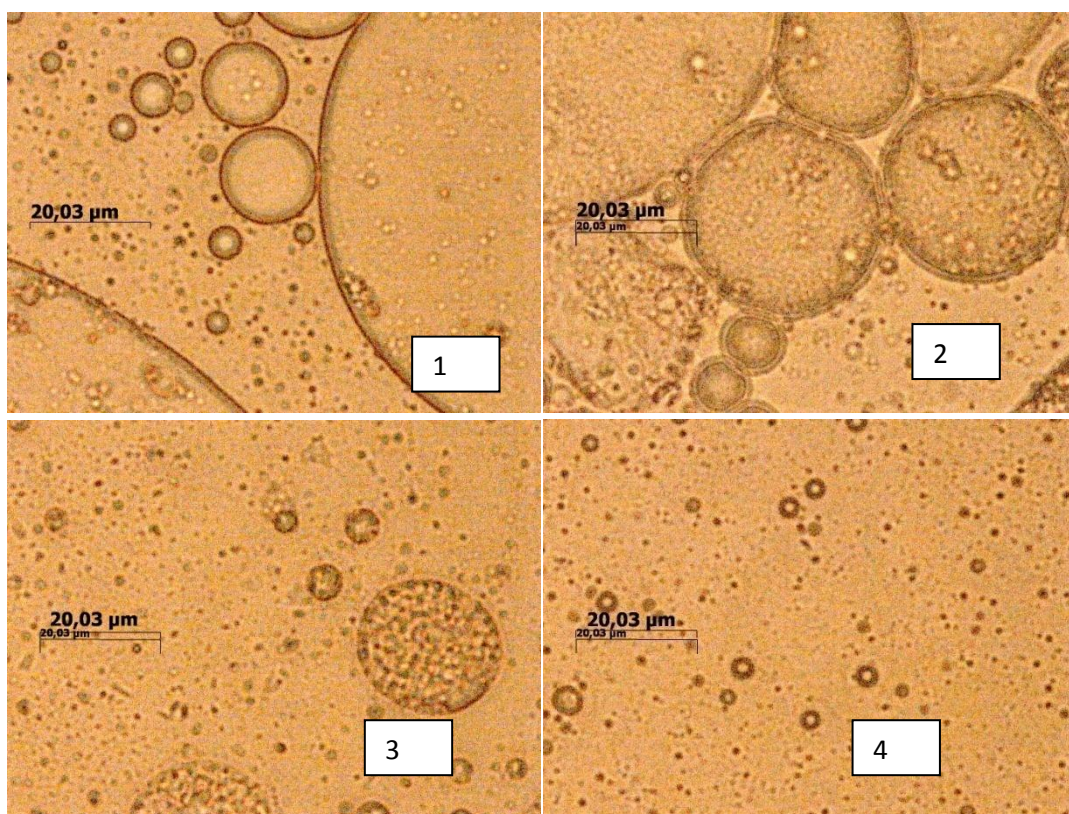


FIGURA 21. FORMAÇÃO DE EMULSÕES MÚLTIPLAS DO TIPO A/O/A NA INVERSÃO CATASTRÓFICA, 1- ADIÇÃO DE 50% DE ÁGUA, 2- ADIÇÃO DE 70% DE ÁGUA, 3- ADIÇÃO DE 80% DE ÁGUA, 4- PONTO DE INVERSÃO, 90% DE ÁGUA, EMULSÃO SIMPLES. ENSAIO 1/3 SPAN 60 + 2/3 TWEEN 80 UTILIZANDO O MÉTODO II.

Utilizando-se o Método III, nota-se a formação de emulsões múltiplas até após o ponto de inversão, em alguns casos um ou dois ensaios depois. Por exemplo, os experimentos com 2/3 Span 60 + 1/3 Tween 80 tiveram inversão aos 50% de água, mas apresentaram emulsões múltiplas até emulsões com 70% de água.

Da mesma forma que o Método II, as fotos feitas para o método I apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, as emulsões múltiplas foram verificadas até anteriormente ao ponto de inversão, após as emulsões são simples.

O Método I forneceu os melhores resultados, pois foram mais confiáveis as respostas obtidas, além disto, o procedimento tem menor erro, pois a execução é mais simples.

Os melhores ensaios, aqueles que têm menor ponto de inversão, ocorreram com maior proporção de tensoativo hidrofílico, ou seja, alto HLB. Os valores de HLB das combinações de tensoativos utilizados são mostrados na Tabela 15.

TABELA 15. VALORES DE HLB DAS COMBINAÇÕES DE TENSOATIVOS UTILIZADAS.

Tensoativo	HLB
Span 60	4,7
Tween 80	15
1/2 Span 60 + 1/2 Tween 80	9,8
1/3 Span 60 + 2/3 Tween 80	11,6
2/3 Span 60 + 1/3 Tween 80	8,1

Pode-se analisar o gráfico HLB *versus* Ponto de Inversão para o Método I. Plotando em uma regressão do tipo Logarítmica obteve-se $R^2 = 0,96$, sendo que quanto menor o HLB, maior é o ponto de Inversão, ou seja, quanto mais hidrofílico é o tensoativo, mais tardia será a inversão da emulsão e consequentemente, mais água será necessária em sua composição (Figura 22). Por este motivo é mais vantajoso utilizar tensoativos com alto HLB.

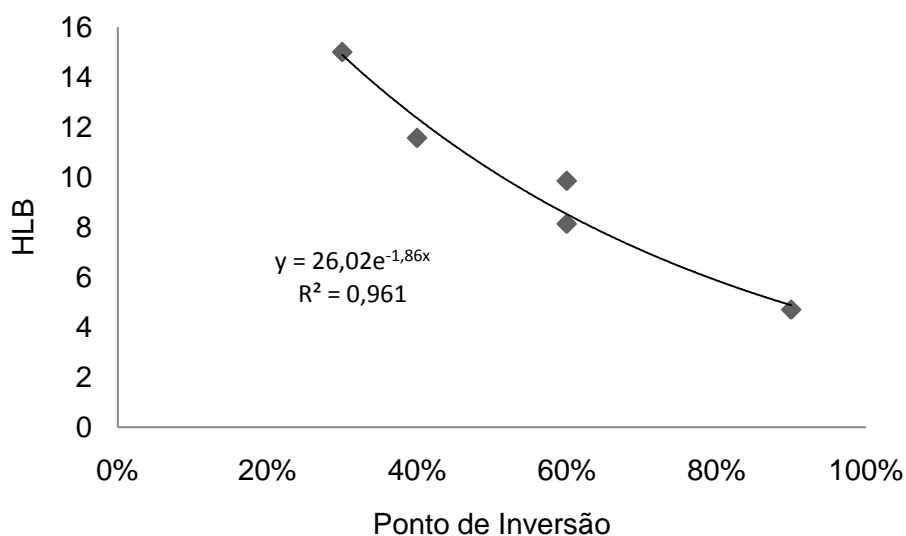


FIGURA 22. COMPORTAMENTO DO HLB VERSUS PONTO DE INVERSÃO, EXPRESSO EM % DE ÁGUA - MÉTODO I

4.2. ELABORAÇÃO E EXECUÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O objetivo nesta etapa foi avaliar outros parâmetros relacionados à inversão de emulsões, para isto tomando como base a etapa anterior, escolheu-se o Método I, pelas justificativas já apresentadas.

O planejamento experimental (Tabela 16) elaborado avaliou a temperatura de processo de emulsificação, aplicando-se valores próximos à realidade de transporte de petróleo; a composição do óleo empregado também foi estudada, podendo-se verificar a influência da fase oleosa, quando esta contém mais substâncias parafínicas ou aromáticas. O caráter do tensoativo também foi avaliado, seja este hidrofílico ou lipofílico. Segundo Daltin (2012), estes fatores são variáveis de formulação, as quais alteram o efeito da inversão. Não há estudo na literatura avaliando estas variáveis em conjunto.

TABELA 16. ENSAIOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2³.

Ensaio	Relação Óleo	Temperatura(°C)	Tensoativo
1	75H/25T	30	Tween 80
2	25H/75T	30	Span 60
3	25H/75T	30	Tween 80
4	75H/25T	30	Span 60
5	75H/25T	10	Tween 80
6	25H/75T	10	Span 60
7	25H/75T	10	Tween 80
8	75H/25T	10	Span 60
PC	50H/50T	20	Span 60+ Tween 80

De forma direta, a Tabela 17 apresenta as respostas obtidas depois da realização dos experimentos, em triplicata, da Tabela 16. A primeira coluna refere-se ao momento que a emulsão passa a ser do tipo O/A, expressa em % de água na emulsão. A segunda coluna o quanto a viscosidade reduziu, comparando-se antes e depois da inversão, os valores reais podem ser verificados na Tabela 17 deste trabalho.

TABELA 17. RESPOSTAS DIRETAS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

Ensaio	Ponto de Inversão, em % água.	Redução de Viscosidade, em ordens de grandeza	Estabilidade da emulsão inversa
1	30	2	Superior a 72 h
2	90	2	Superior a 72 h
3	30	1	Superior a 72 h
4	90	3	Superior a 72 h
5	30	2	Superior a 72 h
6	50-60	1	Superior a 72 h
7	30	1	Superior a 72 h
8	40-60	1	Superior a 72 h
PC	50-70	1	Superior a 72 h

A seguir apresentam-se os resultados dos diferentes ensaios conduzidos, sendo realizadas análises distintas (condutividade, viscosidade, microscopia e estabilidade) para o acompanhamento do processo da inversão.

4.2.1. Condutividade

A condutividade é resposta instantânea principal, pois se pode identificar a fase contínua da emulsão. A construção gráfica das respostas de condutividade obtidas permite observar o pico em seu valor no ponto de inversão, as Figuras 23 e 24 trazem estas informações.

A condutividade da água destilada utilizada nos experimentos é de $3,00 \pm 1,5$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ e seu pH é de 6.

Nas Figuras 23 e 24, a flecha A/O indica que naquele sentido têm-se emulsões do tipo água em óleo, e a flecha O/A indica emulsões invertidas, em que a fase dispersa é o óleo e a fase contínua é a água.

Valores muito pequenos ou nulos de condutividade indicam que a emulsão tem fase externa com condição apolar, onde a resultante entre as forças das ligações é nula. Valores mais altos na condutividade são resultantes das ligações não nulas, ou seja, a molécula é polar. Para aplicação em emulsões, quando a condutividade se apresenta nula a fase externa é óleo, quando o valor é notado a fase externa é água.

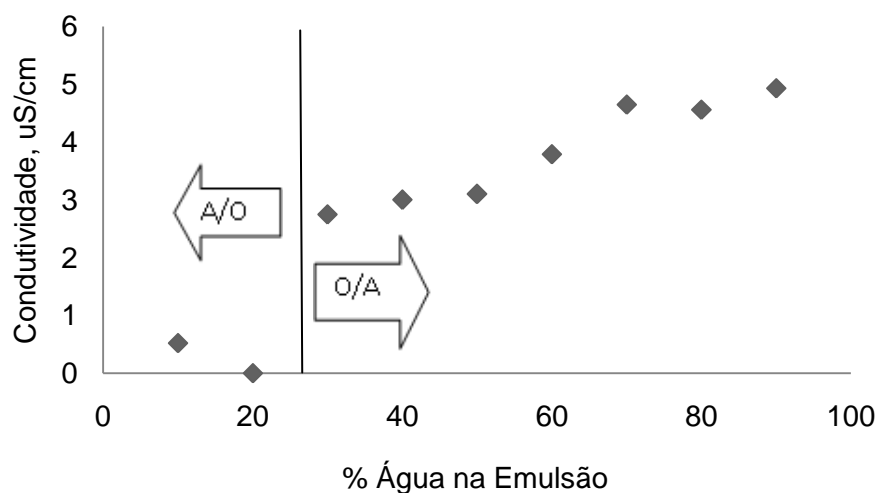


FIGURA 23. RESPOSTAS DE CONDUTIVIDADE DO ENSAIO 1, UTILIZANDO TWEEN 80, A 30°C, COM ÓLEO MAIS PARAFÍNICO.

Como já esperado, quando se tem uma emulsão do tipo A/O a condutividade apresenta um baixo valor, na Figura 23 isto é observado entre 10% e 29% de água. No ponto de inversão (30%) o valor sobe e indica que a fase externa foi trocada, sendo então agora água. A condutividade continua aumentando à medida que se adiciona água na emulsão, isto pode explicado pela presença de sal residual na água destilada ou ainda, maior quantidade de água presente na emulsão.

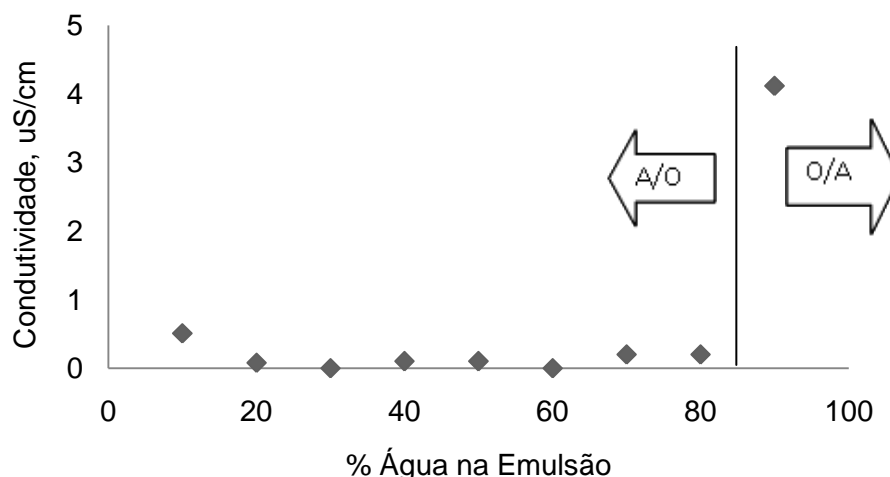


FIGURA 24. RESPOSTAS DE CONDUTIVIDADE DO ENSAIO 4, UTILIZANDO SPAN 60, A 30°C, COM ÓLEO MAIS PARAFÍNICO.

Comparando os gráficos das Figuras 23 e 24, percebe-se que, nas mesmas condições de temperatura e composição oleosa, o tensoativo lipofílico tem um ponto de inversão mais acentuado, já com tensoativo hidrofílico mesmo estando a emulsão já invertida há uma continuação do aumento na condutividade. Este mesmo comportamento se manteve em todos os ensaios, com exceção do ensaio 8, em que a emulsão com Span 60, a 10°C e fase oleosa predominantemente parafínica (semelhante aos demais ensaios com Tween 80), em que mesmo depois da emulsão invertida houve um aumento continuado do valor da condutividade. Tal tendência é mostrada no gráfico da Figura 25. Pode-se dizer que na menor temperatura, o comportamento do tensoativo lipofílico se aproxima ao do hidrofílico, inclusive reduzindo o ponto de inversão, a 30° C obteve-se fração de água de 90% e a 10°C, fração de 60%.

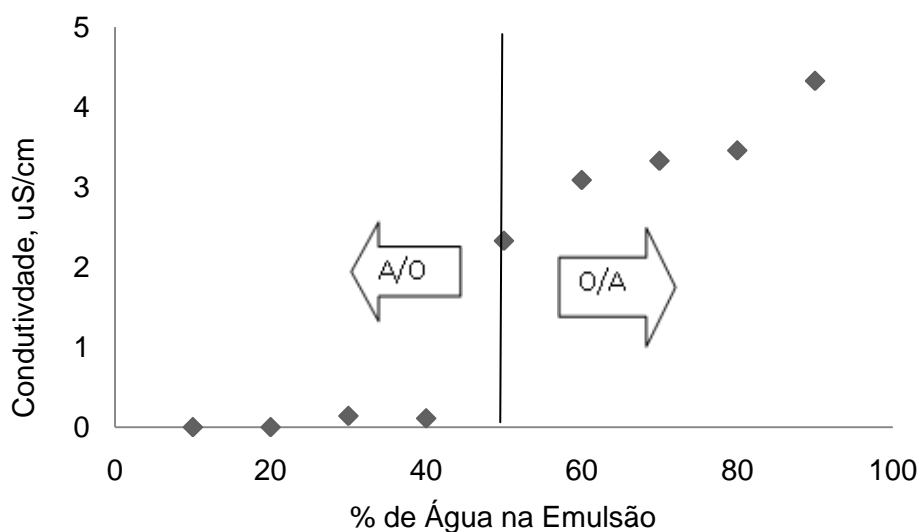


FIGURA 25. RESPOSTAS DE CONDUTIVIDADE DO ENSAIO 8, UTILIZANDO SPAN 60, A 10°C, COM ÓLEO MAIS PARAFÍNICO.

As emulsões com a utilização do tensoativo Tween 80 tiveram ponto de inversão bem inferior às aquelas com Span 60; isto pode ser explicado através do HLD. O Tween 80 apresenta um $HLD < 0$, tem maior afinidade com água do que com óleo, forma maior número de micelas na água e estabiliza as emulsões do tipo O/A, que são as emulsões pretendidas. Já o Span 60, forma maior número de micelas no óleo e favorece as emulsões A/O pois o seu $HLD > 0$.

4.2.2. Viscosidade

Além da condutividade também foi utilizada a viscosidade dinâmica para caracterizar a inversão, sendo esta a segunda análise. Da mesma forma que a condutividade, esta medida também confirma o ponto de inversão.

Na Tabela 19 estão os valores de viscosidade, ao redor do ponto de inversão, encontrados em todos os ensaios realizados, a viscosidade da Tabela 18 é uma média das triplicatas juntamente com os desvios entre elas.

Na primeira coluna apresentam-se os valores para um ponto antes da inversão, na segunda coluna tem-se o valor encontrado no ponto de inversão. O ponto imediatamente após a inversão de fases está na terceira coluna. A última coluna da tabela apresenta o ponto em que ocorreu o maior decaimento (menor quantidade de água) da viscosidade em relação à antes da inversão.

Outra verificação feita é que decaimento da viscosidade não é necessariamente concomitante com o ponto de inversão, ou seja, a emulsão invertida diminui a viscosidade, mas não obrigatoriamente no ponto de inversão, nem imediatamente após este.

TABELA 18. VALORES MÉDIOS DAS VISCOSIDADES ENCONTRADAS AO REDOR DO PONTO DE INVERSÃO.

Viscosidades médias - Valores em cP.				
Ensaio	Antes da inversão	Inversão	Após inversão	Decaimento da viscosidade
1	0,51± 0,01	124,15± 15	16,13± 3	1,3± 0,1
2	180± 30	1,18± 0,04		1,18± 0,04
3	0,56± 0,01	16,37± 2	12,33± 1,20	4,7± 0,5
4	4200± 60	1,49± 0,2		1,49± 0,2
5	0,69± 0,02	138± 12	24,36± 2,14	5± 0,1
6	9±4	14,6±4,1	7± 1,5	3± 0,04
7	0,66±0,03	15±1	11± 0,5	3± 2
8	42,6± 5,4	62± 8	20,3± 1,7	7± 1
PC	19,1± 12	8,7± 3	2,5± 1,2	2,3± 0,7

Os ensaios (1,3 e 5) com tensoativo Tween 80 obtiveram resultados semelhantes ao do gráfico da Figura 26, ou seja, o mesmo comportamento. Houve um pico da viscosidade no ponto de inversão seguido de um decaimento na viscosidade da emulsão. Esta redução, para o tensoativo hidrofílico, variou de 1 a 3 ordens de grandeza. Somente o ensaio 7 teve um perfil diferente, em que a viscosidade teve um decaimento tardio em relação aos demais, neste caso a viscosidade sofreu redução de uma ordem de grandeza com 70% de água na emulsão (Figura 27).

Os gráficos apresentados são plotadas em função da viscosidade relativa (calculada através da equação 2) e da fração de água na emulsão.

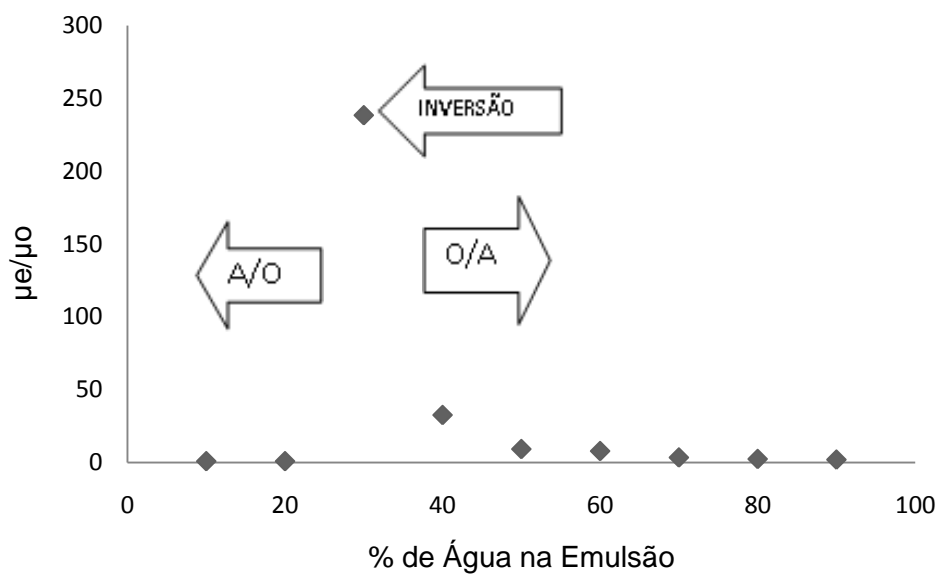


FIGURA 26. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 1

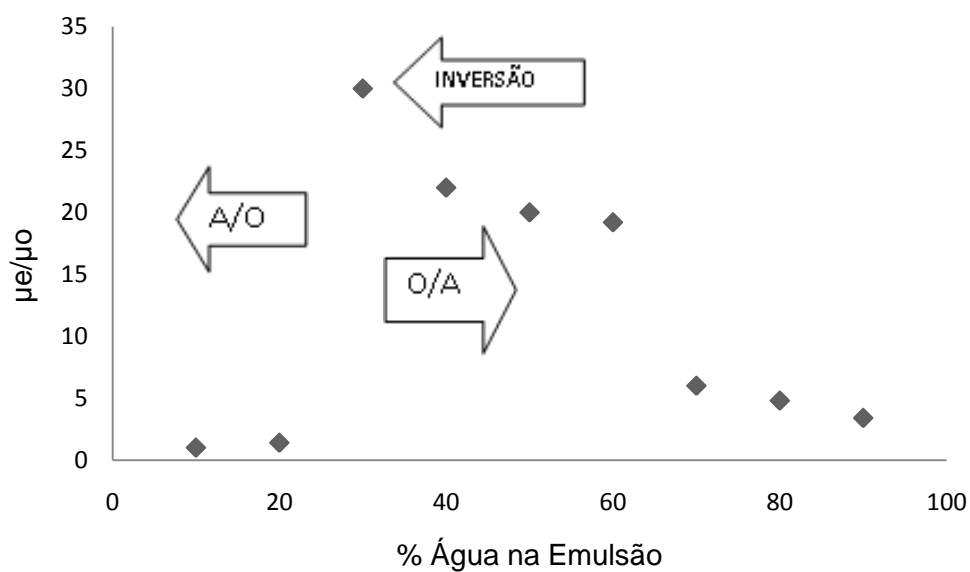


Figura 27. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 7

Na Tabela 19 têm-se os pontos de inversão analisados sob duas frentes: condutividade e viscosidade. A primeira coluna refere-se à concentração de água na emulsão quando esta foi invertida, ou seja, se tornou O/A. A segunda coluna enumera as concentrações de água quando a viscosidade realmente apresentou

redução em relação às emulsões A/O. E a terceira coluna mostra a redução da viscosidade em ordens de grandeza.

TABELA 19. COMPARAÇÃO DO PONTO DE INVERSÃO VERIFICADO ATRAVÉS DA CONDUTIVIDADE E DA VISCOSIDADE.

Ensaio	Emulsão inversa, através da condutividade, % de água	Emulsão Inversa, através de viscosidade, % de água	Redução da viscosidade
1	30	50-60	2
2	90	90	2
3	30	50	1
4	90	90	3
5	30	50-60	2
6	50-60	50-60	1
7	30	80	1
8	40-60	90	1
PC	50-70	60-70	1

Na utilização do tensoativo lipofílico a 30°C (Ensaio 4), Span 60, o pico de viscosidade foi anterior ao ponto de inversão. E quando a emulsão foi invertida a viscosidade já estava bastante reduzida (Figura 28).

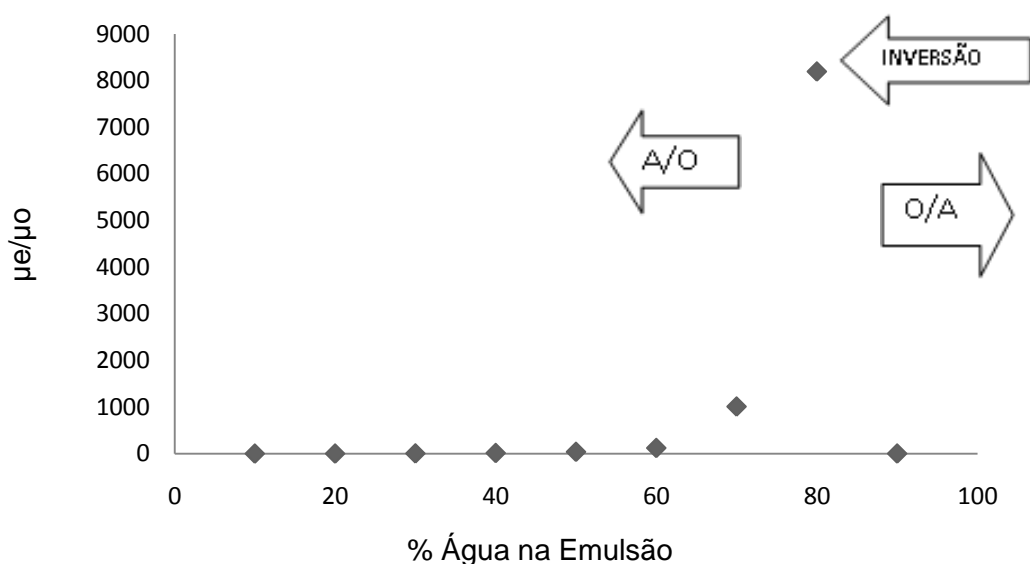


FIGURA 28. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 4

Já a 10°C, o comportamento se assemelha ao do tensoativo hidrofílico, ou seja, no ponto de inversão a viscosidade ainda se manteve com alto valor, baixando somente após este momento.

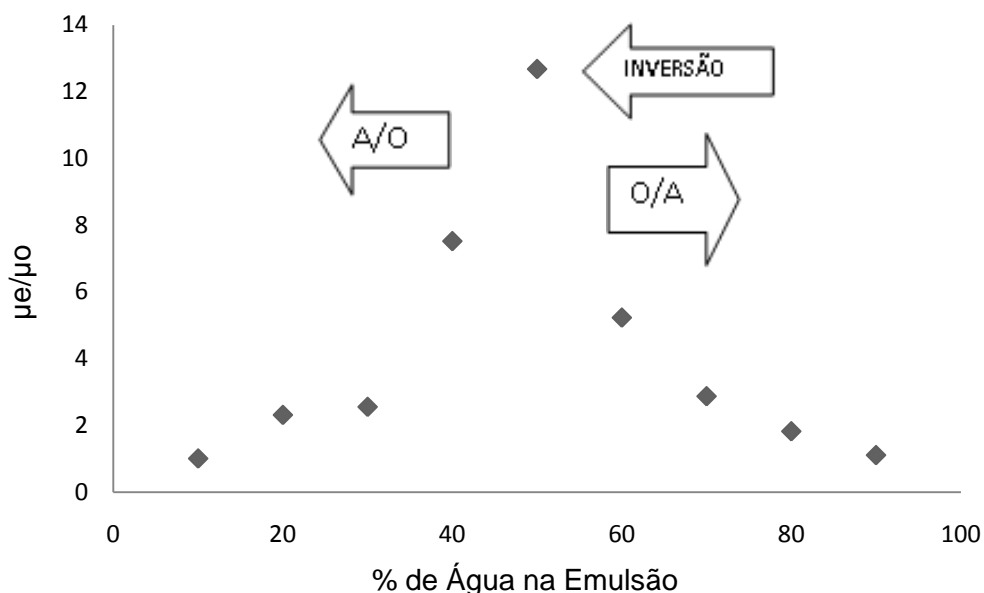


FIGURA 29. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 6

Assim como os resultados da Tabela 18, através da Tabela 19, notou-se que a viscosidade nem sempre reduz em conjunto com a inversão de fases. A mesma verificação pode-se ser feita pelas Figuras 30 e 31, na primeira tem-se a coincidência da inversão com a redução da viscosidade, na segunda isto não acontece e a redução de viscosidade só ocorre após o ponto de inversão. O decaimento da viscosidade não é necessariamente concomitante com o ponto de inversão, ou seja, a emulsão invertida diminui a viscosidade, mas não obrigatoriamente no ponto de inversão, nem imediatamente após este.

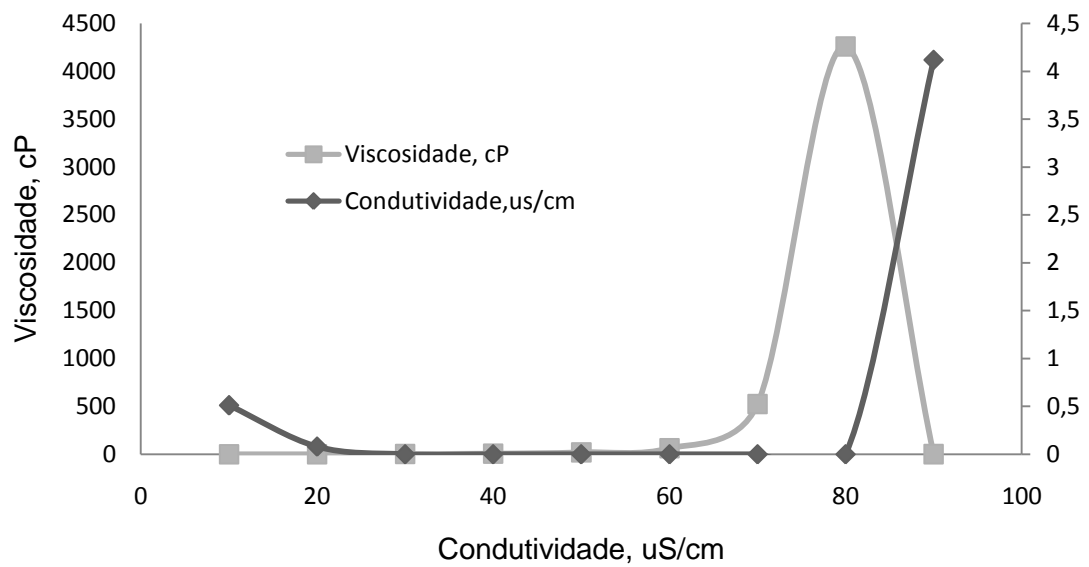


FIGURA 30. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE E DA CONDUTIVIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 4

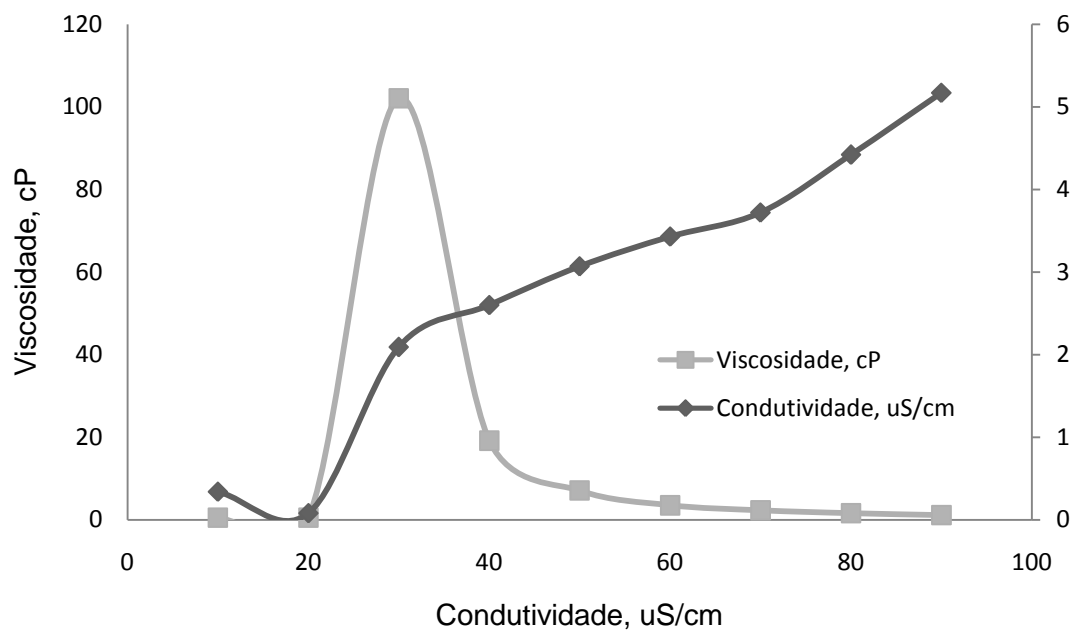


Figura 31. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE E DA CONDUTIVIDADE DA EMULSÃO, EM RELAÇÃO À % DE ÁGUA – ENSAIO 1

4.2.3. Microscopia

Dando sequência as análises, as emulsões foram submetidas à microscopia, a fim de se compreender o desenvolvimento das gotas da emulsão em todo o processo de emulsificação e inversão.

A análise microscópica foi realizada em todos os ensaios do Planejamento Experimental.

A formação das gotículas na inversão catastrófica pode ser atribuída inicialmente à mudança na razão água-óleo (SALAGER, 2006).

Para ilustrar como são as imagens capturadas pelo microscópio utilizado, na Figura 32 a seguir, apresentam-se algumas fotos do ensaio 5. Esta coloração é sugerida pelo próprio software como melhor ajuste. As emulsões formadas variam de transparente, turva a branca.

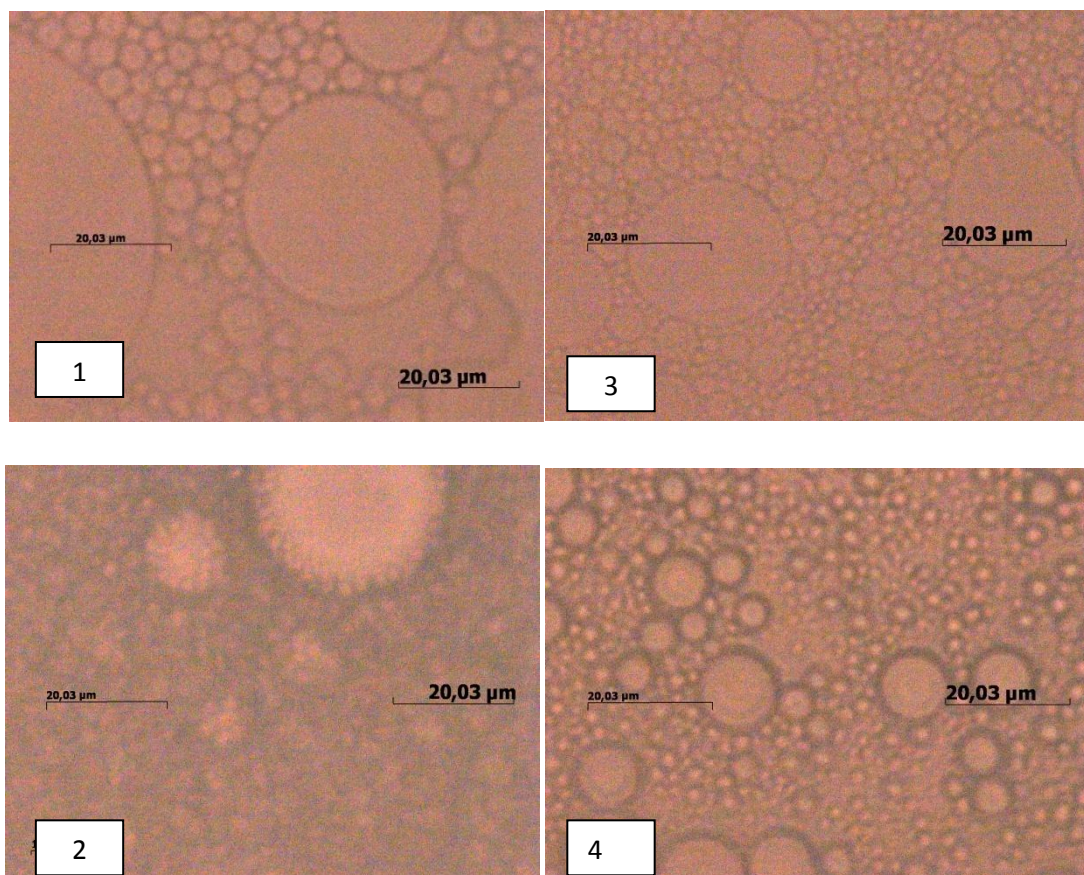


FIGURA 32. IMAGENS FEITAS PELO MICROSCÓPIO, EMULSÕES DO ENSAIO 5. 1- PONTO ANTES DA INVERSÃO; 2- PONTO DE INVERSÃO; 3- PONTO IMEDIATAMENTE APÓS A INVERSÃO; 4- PONTO COM EFETIVA REDUÇÃO NA VISCOSIDADE.

O valor do diâmetro das gotas apresentado na Tabela 20 é o diâmetro de Sauter, calculado conforme a Equação 8. Estes valores são as médias das melhores fotos das triplicatas de cada ensaio.

Na Tabela 20 os dados estão dispostos na seguinte maneira: a segunda coluna se refere ao diâmetro do ponto imediatamente antes da inversão, a terceira coluna são valores do ponto de inversão verificados através da medida de condutividade, a quarta coluna ao ponto imediatamente após a inversão, e a última coluna se refere ao diâmetro do ponto em que houve efetiva redução da viscosidade, com as emulsões invertidas.

TABELA 20. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER DAS GOTAS DOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

Diâmetro médio de Sauter- Valores em μm .				
Ensaio	Antes da inversão	Inversão (condutividade)	Após inversão	Decaimento da viscosidade
1	$4,7 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,2$
2	$3,3 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,2$	-	$1,8 \pm 0,2$
3	$3,6 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,9$	$3,1 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,3$
4	$2,7 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	-	$1,3 \pm 0,2$
5	$3,2 \pm 0,7$	$1,8 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,6$
6	$1,8 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	-	$2,1 \pm 0,3$
7	$1,7 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,4$
8	$1,6 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,8$
PC	$1,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,6$	$2,5 \pm 0,1$

Nota-se um comportamento semelhante em todos os ensaios, antes da inversão as gotas de água dispersas no óleo são maiores se comparadas ao ponto de inversão. Após este ponto, ocorre um aumento do tamanho das gotas dispersas. Isto pode ser verificado graficamente, utilizou-se os ensaios 1 e 5 para exemplificar, Figuras 33 e 34.

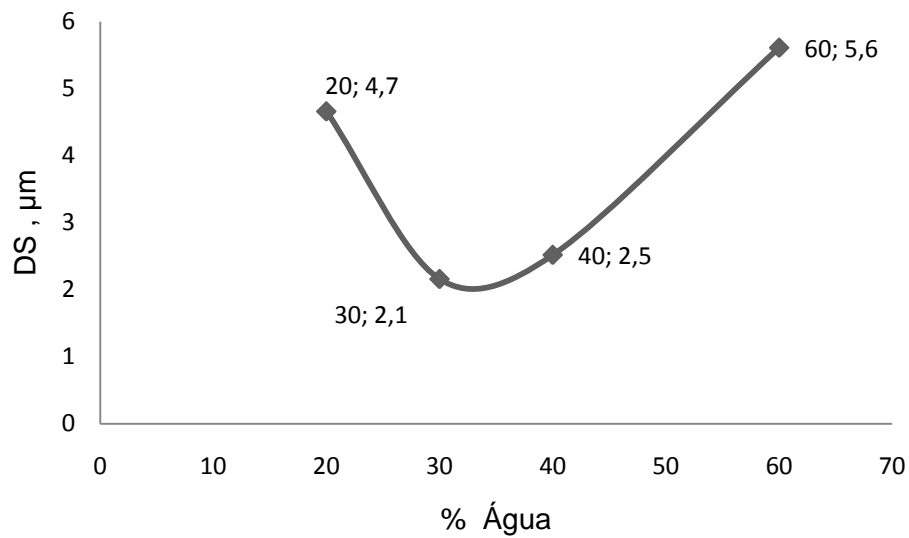


FIGURA 33. DIÂMETRO DAS GOTAS DISPERSAS NA FASE CONTÍNUA DURANTE O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, ENSAIO 1.

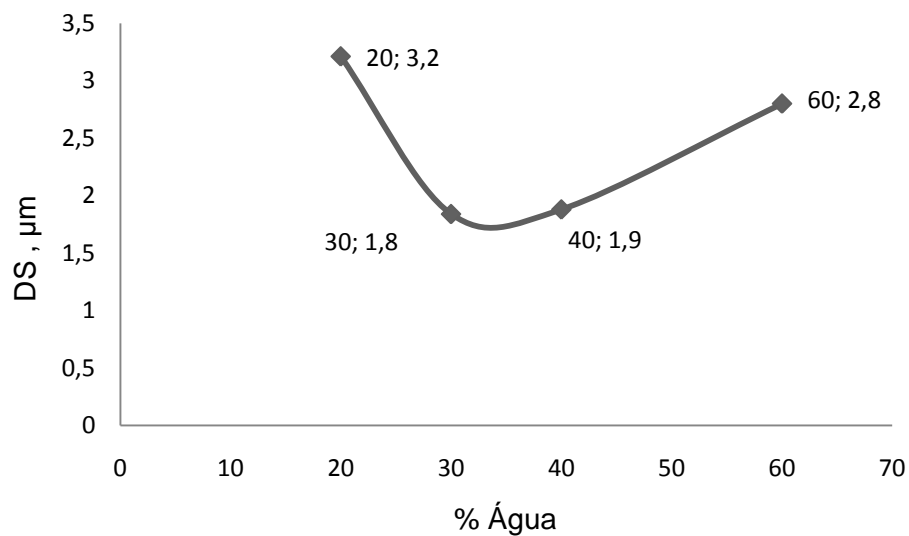


FIGURA 34. DIÂMETRO DAS GOTAS DISPERSAS NA FASE CONTÍNUA DURANTE O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, ENSAIO 5.

Segundo Salager (2006), no ponto de inversão das emulsões as gotas formadas são menores do que àquelas antes da inversão, e isto se deve à energia cinética que se maximiza próxima ao ponto de inversão. Neste ponto a transferência da energia da agitação do sistema é repassada às gotas para que estas quebrem e invertam a emulsão, este fenômeno diminui o diâmetro das gotas e a aumenta a viscosidade da emulsão.

Além da verificação do tamanho das gotículas, há também a observação do afastamento entre elas. Após o ponto de inversão as gotas de óleo se distanciam uma das outras. Esta verificação pode ser feita através da Figura 35.

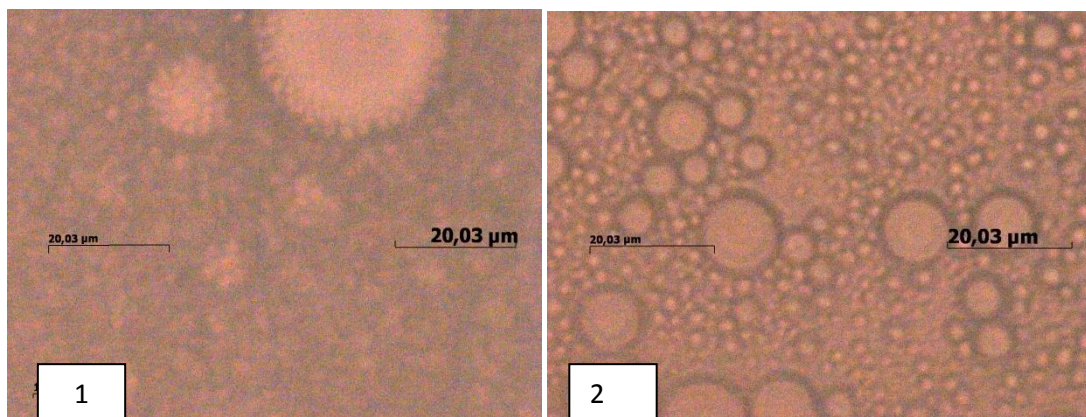


FIGURA 35. VERIFICAÇÃO DO AFASTAMENTO DE GOTAS APÓS A INVERSÃO DE FASES DA EMULSÃO E EFETIVA REDUÇÃO DE VISCOISDADE. FOTO À ESQUERDA NO PONTO DE INVERSÃO E FOTO À DIREITA APÓS INVERSÃO – ENSAIO 5.

4.2.4. Avaliação conjunta dos parâmetros avaliados

Depois de obter os resultados das análises de forma isolada, avaliou-se combinações entre eles.

O comportamento da viscosidade e da microscopia juntos foi observado. De forma inversa, pode-se acompanhar o comportamento da viscosidade conforme varia o tamanho das gotas dispersas.

A Figura 36 apresenta esta interação. À direita do gráfico utilizando Tween 80, tem-se o ponto imediatamente antes da inversão (4,6;0,51), no pico tem-se o ponto de inversão aos 30% de água, com alta viscosidade e valor de 2,16 μm o diâmetro médio das gotas. Pode-se dizer que a viscosidade na condição de óleo mais parafínico (Ensaio 1), caminha ao inverso da microscopia. A viscosidade aumenta quando o tamanho de gotas diminui.

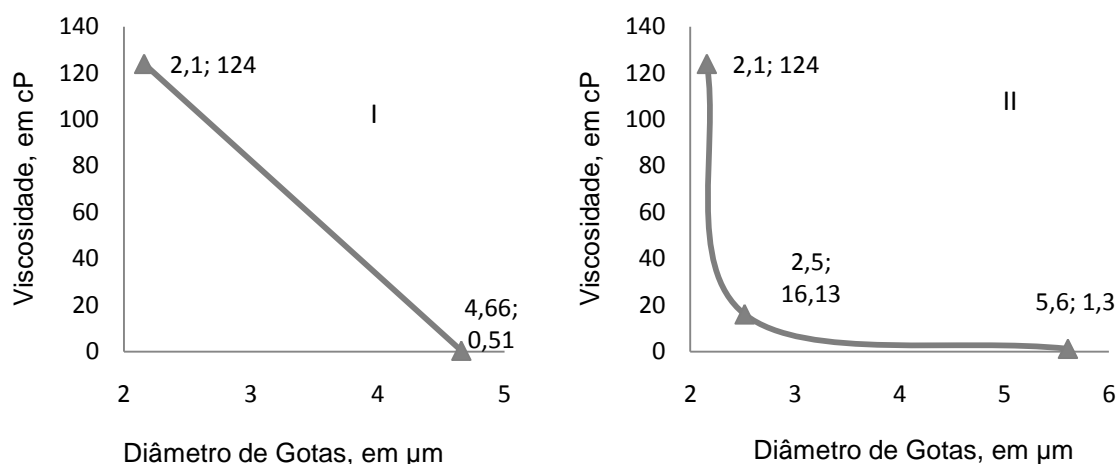


FIGURA 36. . INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II) - ENSAIO 1

Na mesma Figura 36, mas no gráfico II, no ponto central do gráfico, encontra-se o ponto logo após a inversão (2,5;16,13) e por último, à direita, o momento em que se teve grande redução da viscosidade (entre 50 e 60% de água na emulsão), chegando-se a duas ordens de grandeza. Quando o diâmetro atinge valores maiores a viscosidade de emulsão reduz seu valor.

Para a avaliação do comportamento de um óleo mais aromático (30 °C) utilizou-se o ensaio 3. O comportamento desta interação foi bastante próximo ao ensaio 1. O perfil de decréscimo do diâmetro e aumento da viscosidade, e o aumento do diâmetro e decréscimo da viscosidade foram também verificados (Figura 37).

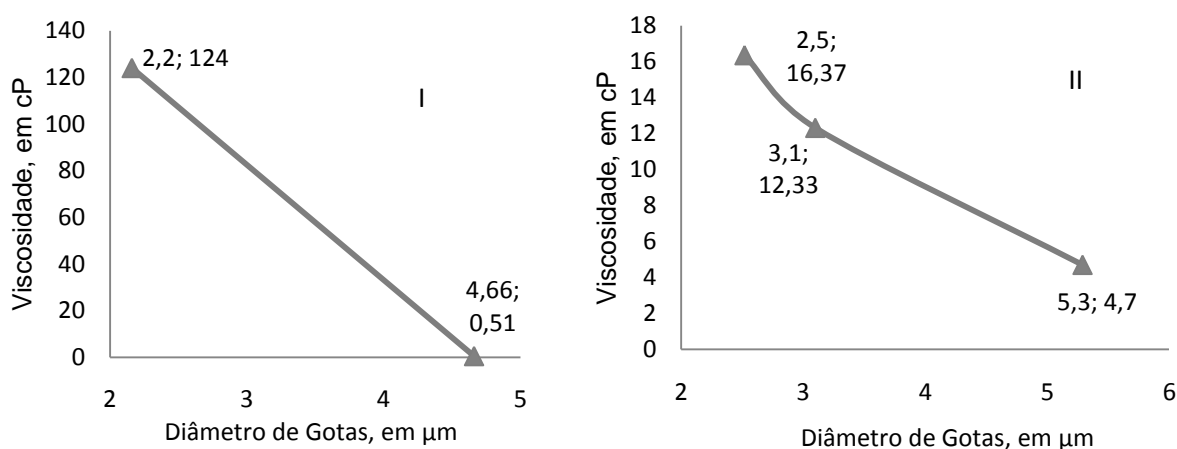


FIGURA 37. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II)- ENSAIO 3.

Ensaio com Span 60 estão apresentados nas Figuras 38 e 39. Nas emulsões do ensaio 2, Figura 38, à direita tem-se o ponto com 80% de água (3,3;180), imediatamente antes do ponto de inversão, este tem alta viscosidade e gotas grandes se comparadas ao ponto de inversão mostrado à esquerda do gráfico. No ponto de inversão houve queda da viscosidade e do diâmetro médio das gotas. A mesma observação pode ser feita para o ensaio 4 (Figura 39).

Quando a inversão de emulsões é tardia, como no caso dos ensaios 2 e 4, a redução na viscosidade e ponto de inversão coincidiu na mesma razão de água-óleo (Figuras 38 e 39).

A 30°C, tanto com a fase oleosa com caráter parafínico, quanto aromático utilizando tensoativo lipofílico, os ensaios tiveram o mesmo comportamento quanto à interação viscosidade *versus* diâmetro médio de gotas(Figuras 38 e 39).

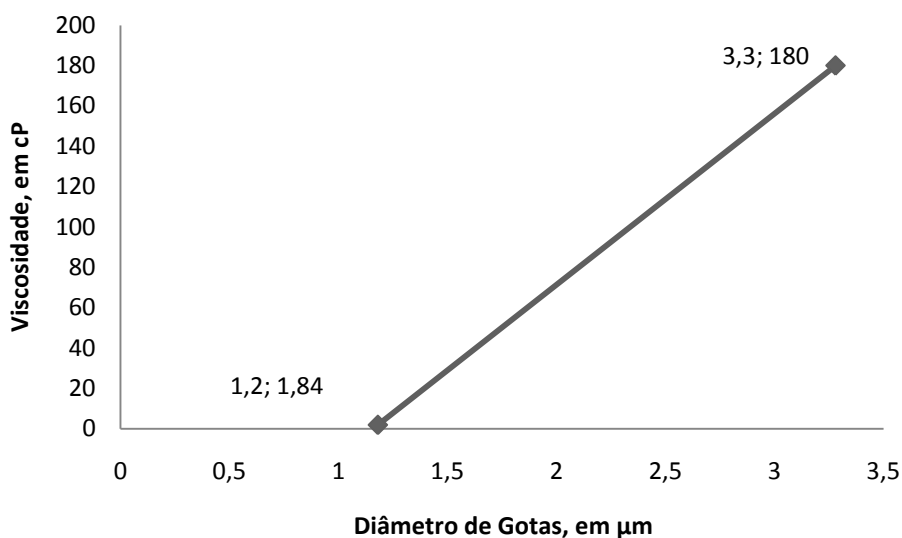


FIGURA 38. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ENSAIO 2.

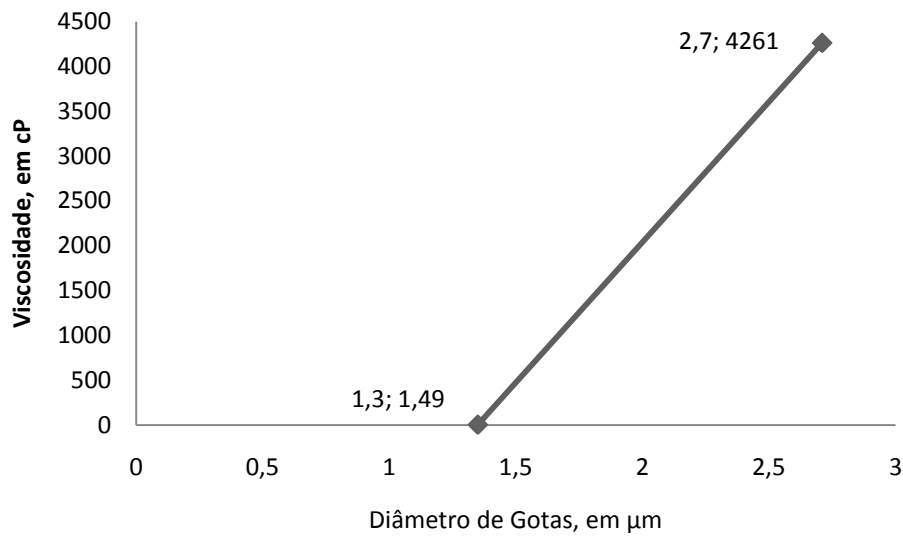


FIGURA 39. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ENSAIO 4.

Avaliando os experimentos a 10°C, utilizando-se do tensoativo Tween 80 (ensaios 5 e 7) o comportamento destes assemelha-se aos daqueles a 30°C. O perfil da viscosidade juntamente com o diâmetro de gotas foi o mesmo. Esta interação é ilustrada nas Figuras 40 e 41.

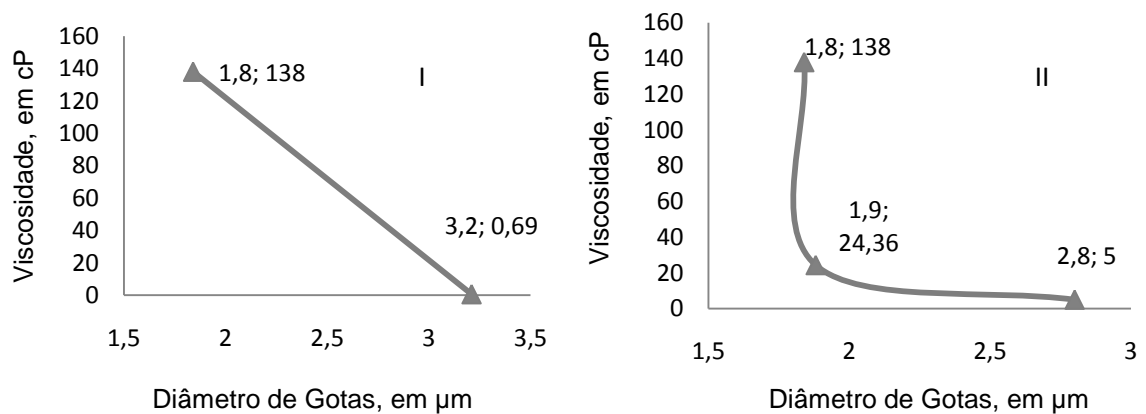


FIGURA 40. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II) – ENSAIO 5.

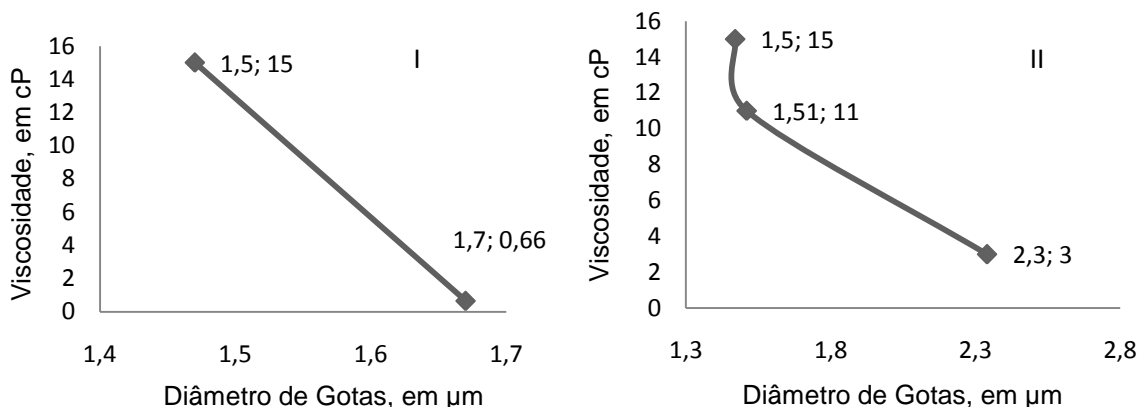


FIGURA 41. . INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II) - ENSAIO 7.

Os experimentos com tensoativo Span 60 a 10°C tiveram perfis bastante similares aos ensaios com Tween 80. Pode-se acompanhar através da Figura 42 e 43. Até o ponto de inversão obteve-se um decréscimo do diâmetro médio das gotas e um aumento da viscosidade. Após, verificou-se um decaimento na viscosidade da emulsão e juntamente aumento do diâmetro médio das gotículas.

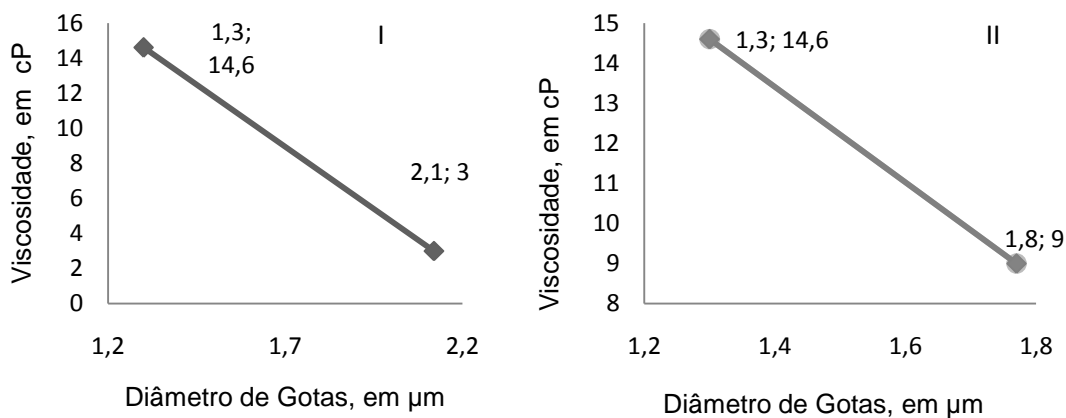


FIGURA 42. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II) - ENSAIO 6.

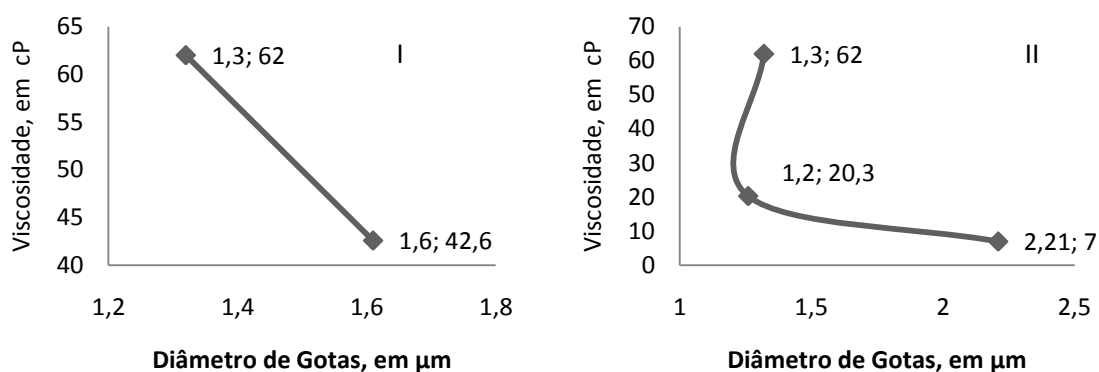


FIGURA 43. INTERAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ATÉ O PONTO DE INVERSÃO (I) E APÓS O PONTO DE INVERSÃO (II)- ENSAIO 8.

Após o ponto de inversão, houve um comportamento inesperado do diâmetro médio das gotas no ensaio 8, o que poder ser justificado pelo desvio padrão das amostras, ao decair a viscosidade de 62 cP para 20 cP, o diâmetro de Sauter foi de 1,3 μm para 1,2 μm , o esperado é que o segundo valor aumentasse. Pois a diminuição da viscosidade está associada aos experimentos anteriores com um aumento do diâmetro das gotas.

Observando-se todos os gráficos apresentados pode-se afirmar que no ponto de inversão o diâmetro médio das gotas diminui em relação ao ponto anterior, e esta diminuição ocorre juntamente com um aumento da viscosidade. A redução do tamanho de gotas é atribuída ao aumento da viscosidade da emulsão que provavelmente auxilia a transferência de energia da agitação para a conseqüente quebra das gotas e então a inversão de fases (SALAGER, 2006).

A relação dos diâmetros médios de gotas, os pontos do ensaio e a estabilidade podem ser verificados na Tabela 21 a seguir.

TABELA 21. RESULTADOS DE ESTABILIDADE EM TORNO DO PONTO DE INVERSÃO.

Ensaio		Estabilidade, em horas	Diâmetro de Gotas, em μm
1	Antes	0	4,7
	Inversão	72	2,1
	Após	72	2,5
2	Antes	72	3,3
	Inversão	72	1,8
	Após	72	1,8
3	Antes	0	3,6
	Inversão	72	2,5
	Após	72	3,1
4	Antes	72	2,7
	Inversão	72	1,3
	Após	72	1,3
5	Antes	0	3,2
	Inversão	72	1,8
	Após	72	1,9
6	Antes	72	1,8
	Inversão	72	1,3
	Após	72	2,1
7	Antes	0	1,7
	Inversão	72	1,5
	Após	72	1,5
8	Antes	72	1,6
	Inversão	72	1,3
	Após	72	1,2
PC	Antes	72	1,9
	Inversão	72	1,6
	Após	72	1,7

Pode-se observar que a estabilidade da emulsão nos ensaios utilizando o tensoativo Tween 80, nas temperaturas estudadas e em ambas as composições de óleo, cresceu após o ponto de inversão, antes deste ponto a quebra aconteceu instantaneamente ou em alguns minutos. Nos ensaios com a presença do tensoativo Span 60 as emulsões no ponto imediatamente antes do ponto de inversão já se apresentaram estáveis, sendo de pelo menos 72h de estabilidade.

Este comportamento observado indica que o tensoativo utilizado influenciou na estabilidade das emulsões, fato também já verificado por outros autores, como Bouchama et al (2003). A estabilidade das emulsões inversas é de interesse

para o estudo se aplicado à processos reais, já que durante o escoamento de um óleo emulsionado, a sua viscosidade aparente estará reduzida, otimizando o processo quanto ao seu transporte.

4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com os dados obtidos também se realizou análise estatística através do software Statistica.

As respostas da fração de água nas emulsões invertidas foram validadas em um modelo de três interações e obteve-se o índice de correlação $R^2 = 0,90$.

As Tabelas 22 e 23 mostram os valores encontrados para cada um dos parâmetros utilizados para validação do modelo obtido.

Neste trabalho são 8 parâmetros (p) a serem analisados, por se trata de um planejamento 2^3 ; 13 ensaios totais (n), sendo 8 nos níveis + ou – e 5 no ponto central; totalizando 9 ensaios distintos (m).

TABELA 22. EFEITOS ESTIMADOS – ANÁLISE DE VARIÂNCIA.

Análise	SS	Graus de Liberdade	MS	f experimental	f tabelado
Regressão	4950	7	707,14	6,19	4,87
Residual	573,07	5	114,61		
Falta de ajuste	173,07	1	173,07	1,73	7,70
Erro puro	400,00	4	100		

TABELA 23. ERRO TOTAL E COEFICIENTE DE REGRESSÃO.

Erro total	5523,07
R^2	0,90

Com os modelos validados do ANOVA foram geradas as superfícies de resposta, com o objetivo de verificar tendências para os melhores resultados, ou seja, menor Fração de Água na Emulsão Invertida.

A Figura 44 apresenta uma análise com os fatores composição (caráter) do óleo e temperatura de emulsificação. Segundo esta superfície não há influência do caráter do óleo, seja mais aromático ou mais parafínico, nas temperaturas de 10°C ou 30°C. Avaliando a temperatura nesta superfície, quanto mais alta é a temperatura mais tardia é a sua inversão, independente do óleo.

A Figura 45 apresenta uma análise com os fatores óleo e tensoativo. O que se obteve neste caso foi que o quanto mais hidrofílico é o tensoativo, independente do óleo mais aromático ou mais parafínico, mais tardio é o ponto de inversão da emulsão.

A Figura 46 mostra a superfície com os fatores tensoativo e temperatura. O tensoativo teve a influência já esperada, quanto mais lipofílico mais tardia é a inversão de fases, juntamente com a temperatura, que quanto maior, também retarda o ponto de inversão.

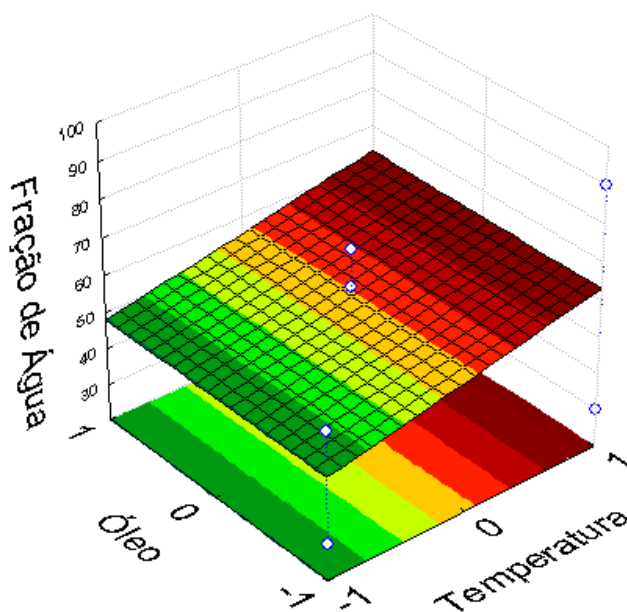


FIGURA 44. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA COM A ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PONTO DE INVERSÃO, COM OS FATORES ÓLEO E TEMPERATURA.

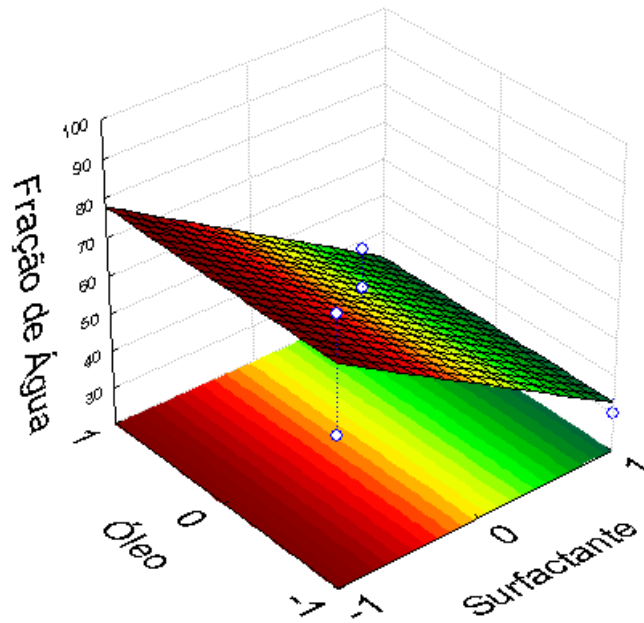


FIGURA 45. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA COM A ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PONTO DE INVERSÃO, COM OS FATORES ÓLEO E TENSOATIVO.

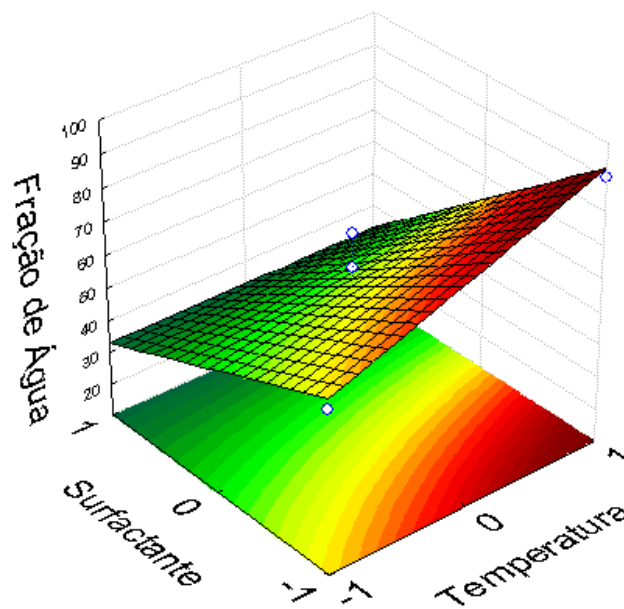


FIGURA 46. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA COM A ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PONTO DE INVERSÃO, COM OS FATORES TENSOATIVO E TEMPERATURA.

Com a Construção do Gráfico de Pareto (Figura 47) apenas uma das variáveis independentes se apresentou estatisticamente significativa: o fator tensoativo. Nenhuma das interações, duas a duas, se mostrou significante. Estes efeitos indicam que o caráter do tensoativo é a variável de maior impacto na fração de água no ponto de inversão.

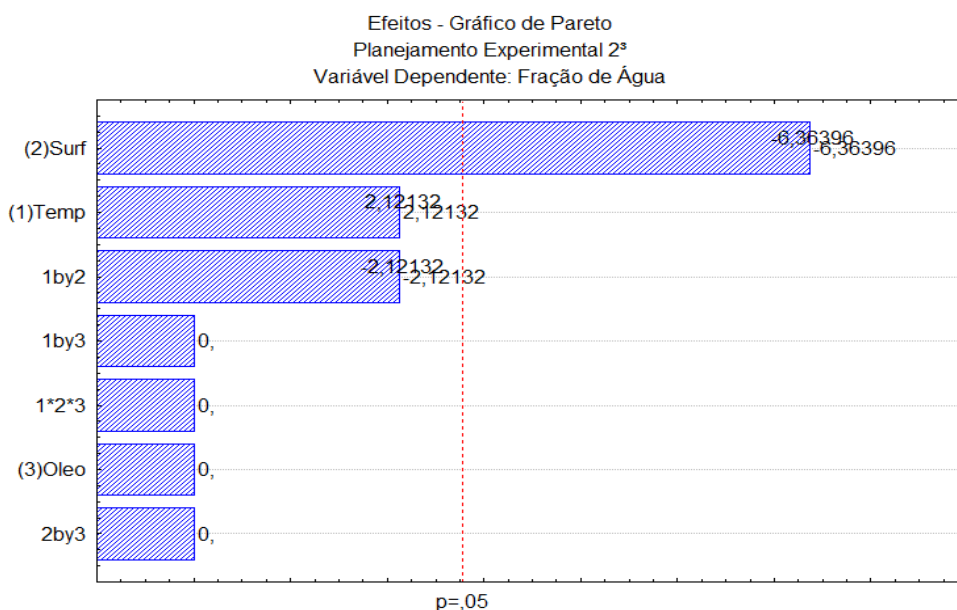


FIGURA 47. GRÁFICO DE PARETO, COM ATÉ DUAS INTERAÇÕES, AVALIANDO A RESPOSTA DE FRAÇÃO DE ÁGUA NA EMULSÃO INVERTIDA. SENDO: (1): TEMPERATURA, (2): TENSOATIVO; (3): CARÁTER DO ÓLEO; (2) SURF: TENSOATIVO, (1)TEMP: TEMPERATURA, (3) OLEO: CARÁTER DO ÓLEO.

4.4. ETAPA II – EMULSIFICAÇÃO COM APLICAÇÃO DE ULTRASSOM – PROCESSO CONTÍNUO

Os ensaios realizados utilizando Ultrassom para emulsificar e inverter as emulsões basearam-se nos experimentos da Etapa I.

Depois de realizar os pontos do planejamento experimental a fim de estudar uma maneira mais viável de se aplicar em um processo contínuo, iniciou-se a Etapa II deste trabalho.

Para esta fase escolheu-se um dos pontos com melhores resultados da Etapa I, unindo baixo ponto de inversão e boa redução de viscosidade com emulsões invertidas. O ensaio escolhido foi o Ensaio 1, em que a fase oleosa continha 75% de

Heptano e 25% de Tolueno, utilizava como tensoativo Tween 80 e foi realizada a 30°C.

Foram realizados testes em branco para verificar qual a atuação da bomba (1), e também do escoamento com bomba e ultrassom (2). O objetivo é conhecer o efeito que a energia dos equipamentos transfere às emulsões.

No processo contínuo não foi possível aplicar a temperatura constante de 30°C. Os ensaios foram feitos a temperatura ambiente, o termopar utilizado em linha marcou a temperatura mais baixa em 14°C, no início do escoamento e a mais alta em 43°C, no final do escoamento.

Na realização dos testes brancos 1 e 2, partiu-se de uma emulsão 70% de óleo e 30% de água. Os resultados medidos, apenas com a energia da bomba, apresentados na Tabela 25, onde a última linha refere-se à média dos ensaios com seus desvios, com exceção do ponto 1, em que emulsão foi feita manualmente e não se pode precisar a sua formação.

TABELA 24. RESPOSTAS PARA TESTE BRANCO, COM A UTILIZAÇÃO SOMENTE DO ESCOAMENTO DA BOMBA.

Ponto	Temperatura, °C	ΔP , mmHg	Viscosidade a 20°C, em cP	Condutividade, $\mu\text{s}/\text{cm}$
00:00	21		29,69	10,28
00:20	23	84	17,96	22,6
00:40	24	84	14,71	22,8
00:60	25	86	13,53	23
01:20	25	84	14,3	17,86
01:40	26	84	14,58	25,2
02:00	26	84	14,06	24,1
Médias		84	$14,85 \pm 1,57$	$22,60 \pm 2,52$

Com exceção do ponto 1 que se observou quebra em menos de 1 hora, os demais tiveram estabilidade de pelo menos 72 h. O ponto 1 acarreta muitos erros pois a execução é diferente dos demais, este é manual e serve como ponto de partida, a mistura neste caso não é perfeita, logo os resultados neste ponto não são confiáveis.

Na Tabela 26, da mesma forma que os resultados anteriores, são apresentados as respostas obtidas quando o teste foi realizado com a utilização de bomba e ultrassom.

TABELA 25. RESPOSTAS PARA O TESTE BRANCO, COM A UTILIZAÇÃO DO ESCOAMENTO DA BOMBA E APLICAÇÃO DO ULTRASSOM.

Ponto	Temperatura, °C	$\Delta P, mmHg$	Viscosidade a 20°C, em cP	Condutividade, $\mu s/cm$
00:00	21		18,48	19,6
00:20	32	106	22,3	30,3
00:40	37	103	21,3	33,9
00:60	40	96	21,51	34,2
01:20	42	98	21,64	33,6
01:40	43	94	22,17	33,4
02:00	43	90	22,63	34
Médias		97,83±5,87	21,925 ± 0,51	33,23 ± 1,46

Com exceção do ponto 1, em que se observou quebra em menos de 1 hora, os demais tiveram estabilidade de pelo menos 72 h.

A microscopia das emulsões também foi feita. As imagens da Figura 51 mostram algumas fotos das emulsões quando estas estão submetidas somente a energia da bomba. A coloração das imagens não representa a cor real das emulsões, apenas o melhor ajuste que o software do microscópio fornece. O diâmetro médio destas é apresentado na Tabela 27.

TABELA 26. DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER EM μm , ENSAIOS SOMENTE COM A UTILIZAÇÃO DO ESCOAMENTO DA BOMBA, E COM BOMBA E ULTRASSOM.

Ensaio	Somente Bomba	Bomba + Ultrassom
00:20	3,7 ± 0,4	14,2 ± 0,6
00:40	4,5 ± 0,3	15,9 ± 0,4
01:00	4,1 ± 0,3	10 ± 0,4
01:20	3,5 ± 0,2	11 ± 0,5
01:40	3,6 ± 0,1	8,1 ± 0,9
02:00	3,1 ± 0,5	6,4 ± 0,8

Pode-se notar que o tamanho das gotas não varia muito, mas que aos poucos seus diâmetros vão reduzindo em ambos os casos. O Ultrassom tornou as gotas da emulsão maiores do que quando o fluido passa apenas pela bomba, de 100 a 200%

superior. O espaçamento entre elas aumentou com o tempo. Isto pode ser explicado pelo aumento gradual da temperatura, que foi de 50 a 150%. A viscosidade das emulsões não variou consideravelmente com as mudanças do diâmetro e de temperatura, manteve-se em $14,85 \pm 1,57$, para quando se utilizou somente a bomba. O comportamento da viscosidade não foi o esperado, ao passar pelo dispersor ultrassônico esta aumentou até 150%.

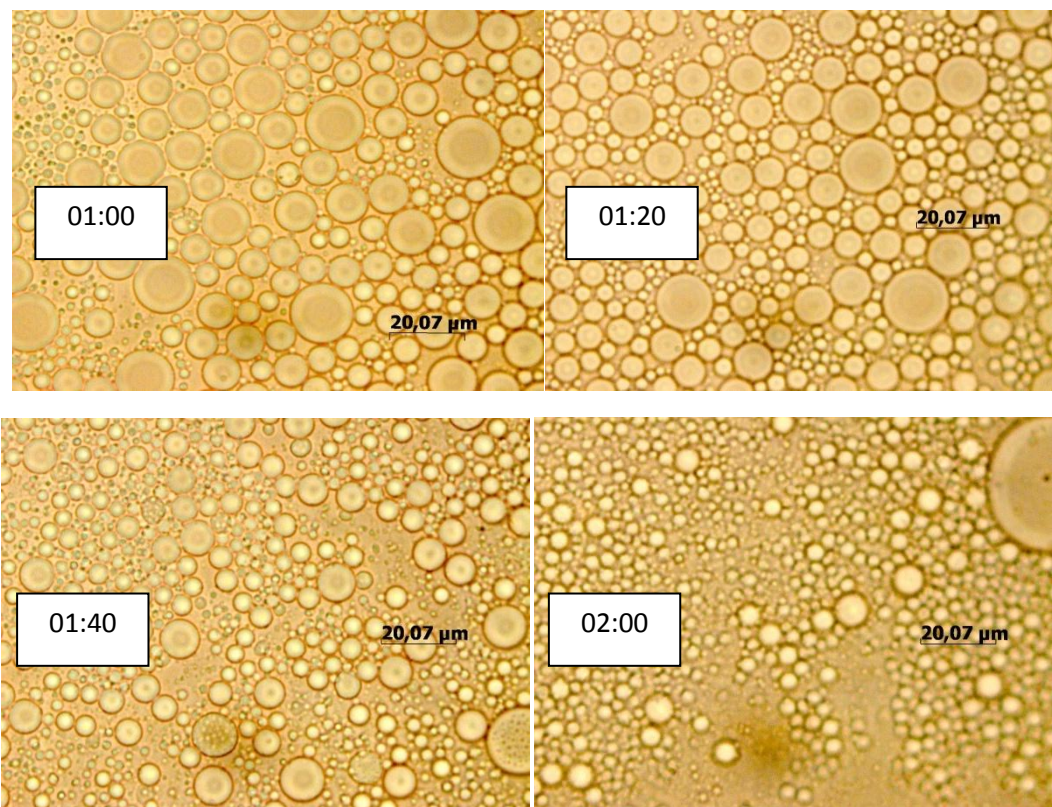


FIGURA 48. FOTOS DAS EMULSÕES MICROSCOPICAMENTE, SOMENTE COM A UTILIZAÇÃO DA ENERGIA DA BOMBA.

As imagens da Figura 52 mostram algumas fotos das emulsões quando estas são submetidas com o fornecimento de energia através da bomba e do ultrassom. O diâmetro médio destas é apresentado na Tabela 26.

Pode-se notar na Figura 52 que o tamanho das gotas sofre variação, isto é, que aos poucos vai reduzindo o seu diâmetro. A viscosidade das emulsões não variou consideravelmente com a mudança do diâmetro e de temperatura, manteve-se em $21,925 \pm 0,51$.

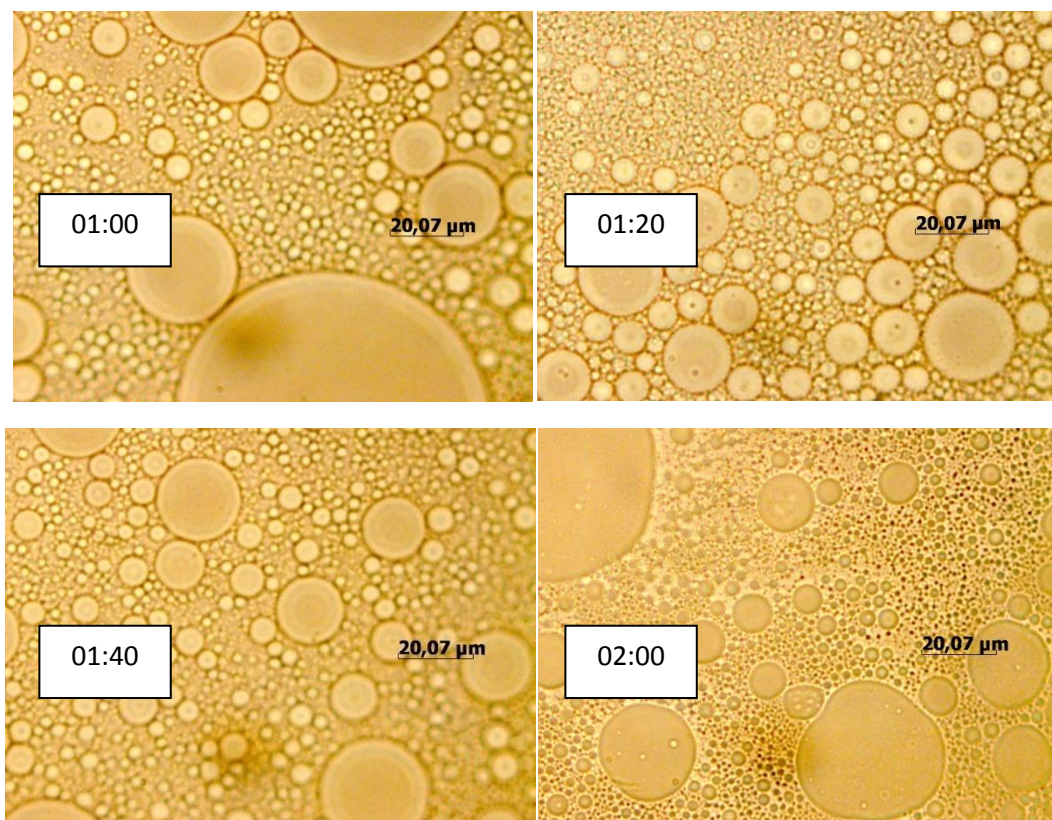


FIGURA 49. FOTOS DAS EMULSÕES MICROSCOPICAMENTE, UTILIZANDO A ENERGIA DA BOMBA E DO ULTRASSOM.

Comparando-se as tabelas 25 e 26, percebe-se que a presença do Ultrassom torna as emulsões mais aquecidas, verificado pelas medidas de temperatura feitas, o que se justifica pelo grau de agitação que as moléculas recebem ao passarem pelo equipamento.

ΔP variou em todos os pontos, notando uma perturbação no sistema. Comparando os valores de viscosidade percebe-se que a aplicação do ultrassom deixou as emulsões mais viscosas, além disto, a condutividade das emulsões alcançou valores mais altos.

Feito isso, partiu-se para os testes com perturbações nas razões água-óleo. O ensaio 1 iniciado apenas com a fase óleo e tensoativo, recebeu água e tensoativo até se obter uma emulsão com 60% de água e 40% de óleo. O comportamento da viscosidade neste ensaio é apresentado na Figura 53 e na Tabela 28.

Este teste forneceu 16 pontos para análise. Aos 23% de água e 77% de óleo se verificou a quebra da emulsão em duas fases, o que gerou valores variados de condutividade, de 0,3-15 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O ponto posterior registrou um pico na viscosidade,

aos 28 % de água na emulsão. Este foi interpretado como o ponto de inversão da emulsão. Após o fenômeno de inversão, a emulsão permaneceu com altos valores de condutividade, sendo lidos valores de 30 a 37 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

As emulsões até 16% de água tiveram estabilidade menor que 1 hora, a partir o ponto retirado com 28% de água a estabilidade foi de pelo menos 72 horas.

TABELA 27. RESPOSTAS AO REDOR DO PONTO DE INVERSÃO, ENSAIO 1 DA ETAPA II.

% Água	Viscosidade (cP)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
10	1	1
16	1	1
23	1	0,3-15
28	18	27
33	11,5	30
37	7	31
41	5	33

A viscosidade reduziu de 11,5 cP, logo após a inversão, e gradativamente até 1 cP, com 60% de água. A Figura 53 mostra o desenvolvimento do teste.

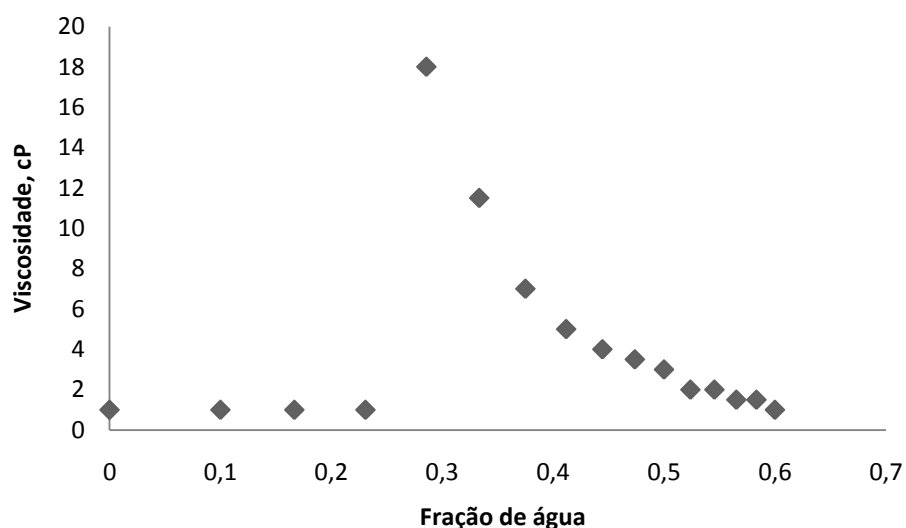


FIGURA 50. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 1 DA ETAPA II.

Valores para diâmetros das gotas obtidas em algumas variações da fração de água são mostradas da Tabela 29, assim como as imagens avaliadas estão na Figura 54.

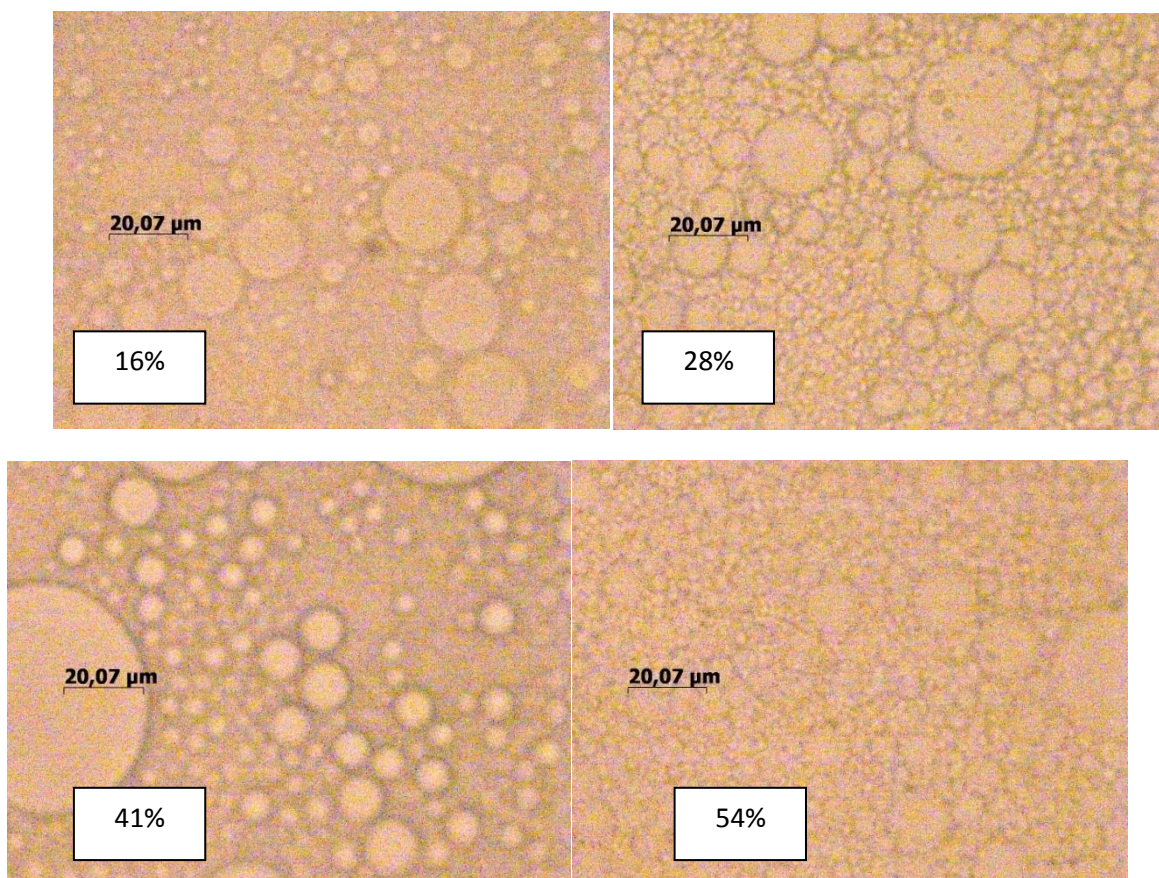


FIGURA 51. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, ENSAIO 1. CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM.

Através da Figura 54 juntamente com a Tabela 29, observa-se que próximo aos 30% de água na emulsão o diâmetro das gotas diminui e a viscosidade aumenta em conjunto, quando o diâmetro aumenta, a viscosidade cai.

TABELA 28. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μm . ENSAIO 1- ETAPA II.

% Água	$D_s, \mu\text{m}$
16	5,24
28	2,41
41	3,78
54	4,57

O ensaio 2, trata-se da adição gradual de óleo e tensoativo numa emulsão pré-formada com 60% de óleo e 40% de água, somente com o fluxo da bomba. O gráfico representado na Figura 55 mostra o desenvolvimento da viscosidade, da direita para a esquerda o óleo é adicionado, este método de inversão não foi eficaz, nele obteve-se um aumento da viscosidade e não uma redução.

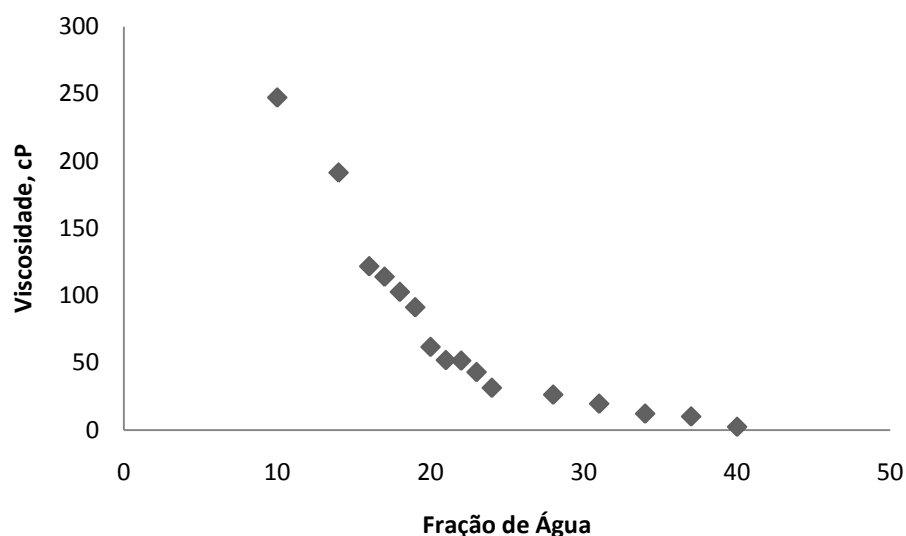


FIGURA 52. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 2 DA ETAPA II.

Mas detalhadamente, através da Tabela 30, a emulsão iniciou com 90 cP, e a viscosidade aumentou a medida que o óleo era adicionado, e depois de 17 pontos analisados, encerrou-se em 247,15 cP.

TABELA 29. DEMONSTRAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DA VISCOSIDADE, ENSAIO 2- ETAPA II.

% Água	Viscosidade (cP)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
40	90	2,3
37	97	10
34	97	12,1
31	127	19,5
28	117	26,2

As emulsões deste ensaio tiveram boa estabilidade a partir de 78% de óleo, sendo de pelo menos 72 horas. Com quantidade inferior de óleo quebraram em menos de 1 hora. Verificou-se a quebra da emulsão, ou seja, a presença de duas fases no sistema aos 76% de óleo.

Com a microscopia das emulsões notou-se uma diminuição gradativa das gotículas a medida que a quantidade de óleo era aumentada. A partir dos 37% de água o diâmetro médio das gotículas permaneceu em uma faixa de 0,07 a 0,1 μm .

Alguns dados coletados da microscopia estão na Tabela 31. Assim como as fotos utilizadas mostradas na Figura 56.

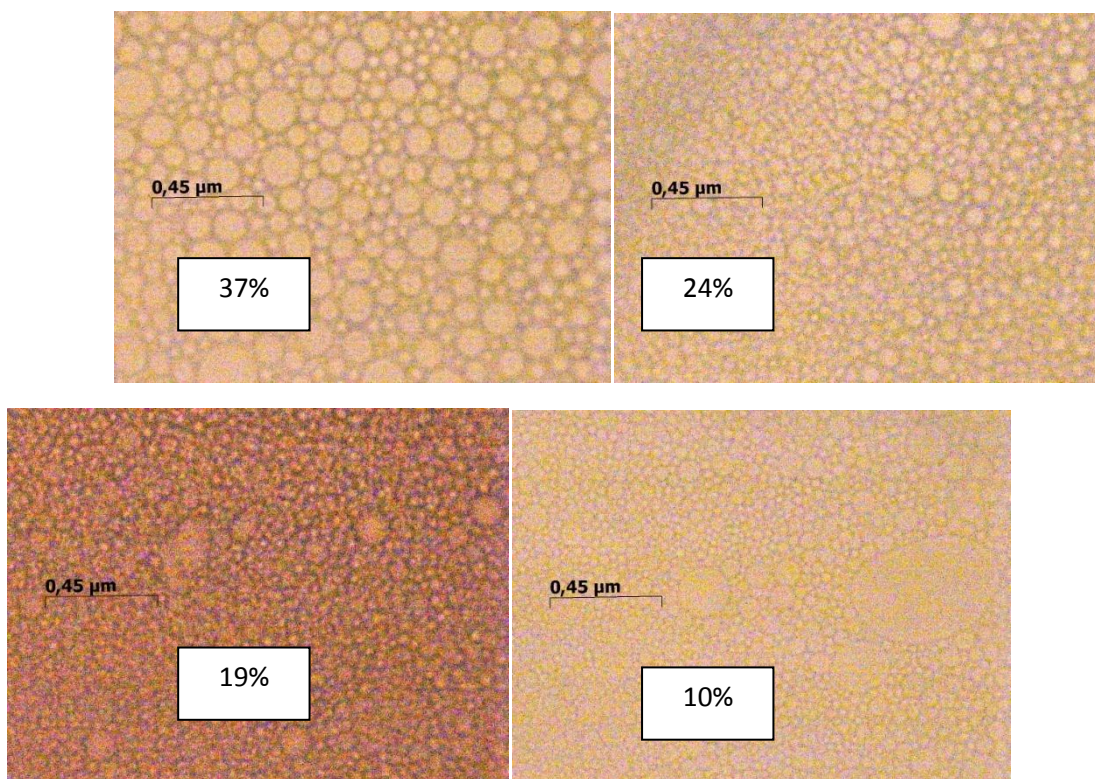


FIGURA 53. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM..- ENSAIO 2.

TABELA 30. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μm . ENSAIO 2- ETAPA II.

% Água	$D_s, \mu\text{m}$
37	0,1
24	0,1
19	0,1
10	0,1

Na sequência, o ensaio 3 foi realizado, da mesma forma que o ensaio 2, mas agora também utilizando a energia do Ultrassom. O comportamento em relação à viscosidade foi semelhante. Aumentou com o incremento de óleo na emulsão. O gráfico da Figura 57 ilustra este perfil. Alguns valores também são mostrados na Tabela 32.

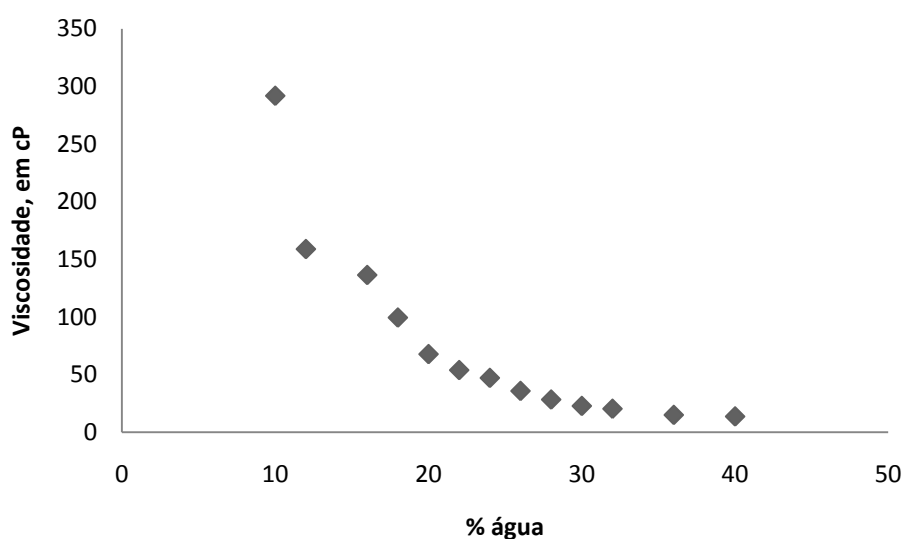


FIGURA 54. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 3 DA ETAPA II.

TABELA 31. VALORES DE VISCOSIDADE ENCONTRADOS PARA AS EMULSÕES DO ENSAIO 3 - ETAPA II

% Água	Viscosidade (cP)
30	22,96
28	28,5
26	35,96
24	47,26
22	54,04
20	67,89

A principal diferença notada deste método em relação ao do ensaio 2 foi a estabilidade, as emulsões estabilizaram-se bem antes, com 36% de água já mantiveram estabilidade de pelo 72 horas.

Para estas emulsões, observou-se um aumento em relação àquelas somente com o escoamento via bomba. Durante a adição gradual de óleo houve uma pequena diminuição no diâmetro médio das gotas, a partir do razão de 24% de água.

As fotos nos pontos em que se mediu o diâmetro das gotas são apresentadas na Tabela 33. Assim como as fotos utilizadas mostradas na Figura 58.

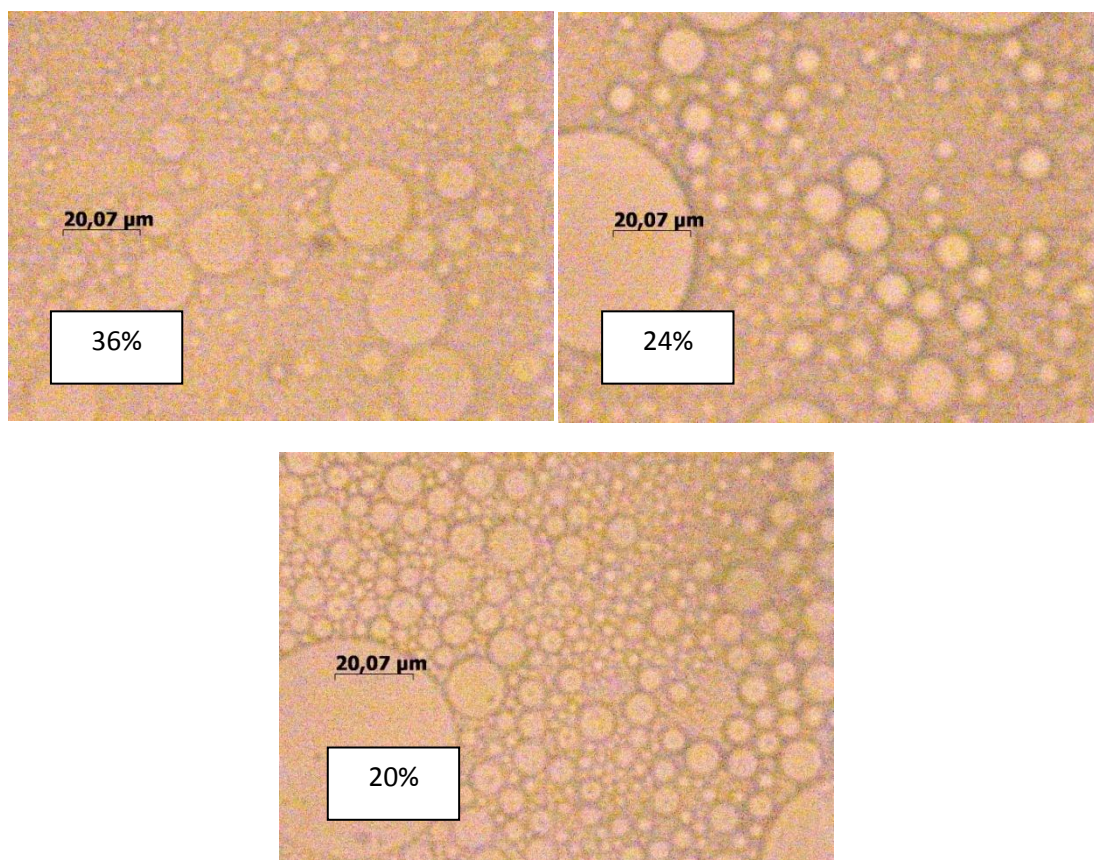


FIGURA 55. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM.- ENSAIO 3

TABELA 32. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μm . ENSAIO 3- ETAPA II.

% Água	D_s , μm
36	12,1
24	35
20	27

O próximo método estudado foi através do ensaio 4, partindo-se de uma emulsão com 90% de óleo com adição gradual de água somente com o escoamento via bomba. O perfil da viscosidade ao longo da rodada é mostrado na Figura 59.

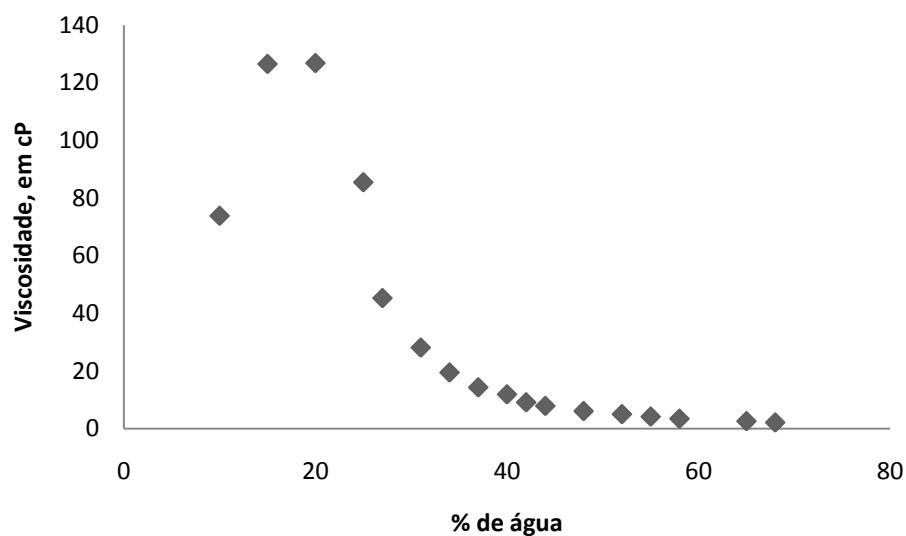


FIGURA 56. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 4 DA ETAPA II.

Não foi possível determinar um ponto de inversão exato, pois a condutividade não teve um pico em seu valor, variou de 18 a 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em todo o ensaio. Porém houve redução da viscosidade em uma ordem de grandeza aos 25% de água adicionada, e de duas ordens de grandeza com 42% de água adicionada quando comparadas à viscosidade inicial. Sendo a última amostra analisada com 68% de água e viscosidade de 2,11 cP (Tabela 34).

TABELA 33. VALORES DE VISCOSIDADE ENCONTRADOS PARA AS EMULSÕES DO ENSAIO 4 - ETAPA II.

% Água	Viscosidade, em cP
20	126,87
25	85,5
27	45,29
31	28,11
34	19,47
37	14,32
40	11,88
42	9,11
44	7,85

Quanto à estabilidade, todas as amostras apresentaram-se estáveis por pelo menos 72 horas.

O diâmetro médio das gotículas manteve-se em certa faixa, mostrada na Tabela 35. Assim como as fotos utilizadas mostradas na Figura 60.

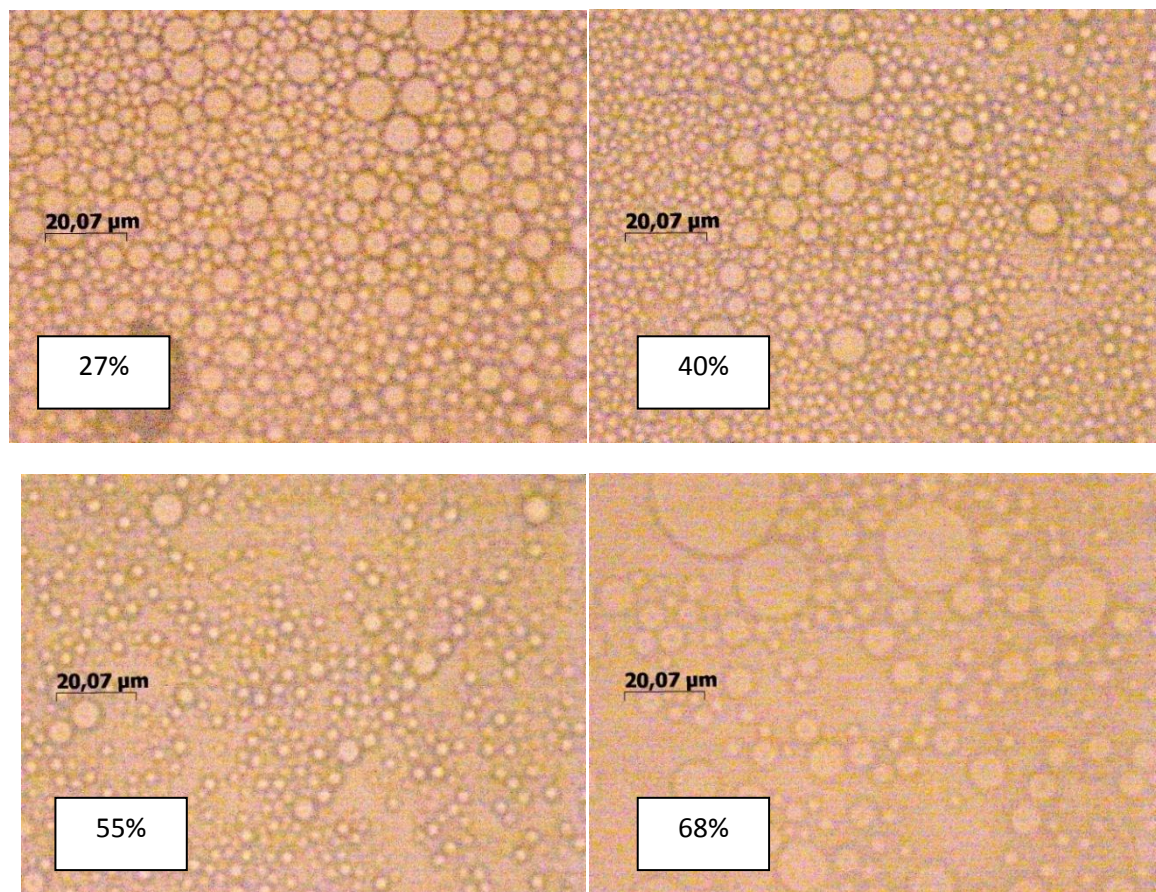


FIGURA 57. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM. - ENSAIO 4

TABELA 34. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μm . ENSAIO 4- ETAPA II.

% Água	$D_S, \mu\text{m}$
27	6,9
40	5,2
55	2,5
68	4,2

Da mesma forma que o Ensaio 4, mas utilizando também da energia do Ultrassom, realizou-se o Ensaio 5, com adição gradual de água numa emulsão com 90% de óleo. Apesar da instabilidade no valor da viscosidade no início do teste, o

comportamento foi similar ao ensaio 4a bomba foi utilizada como foram de fornecimento de energia. Pode ser observado na Figura 61.

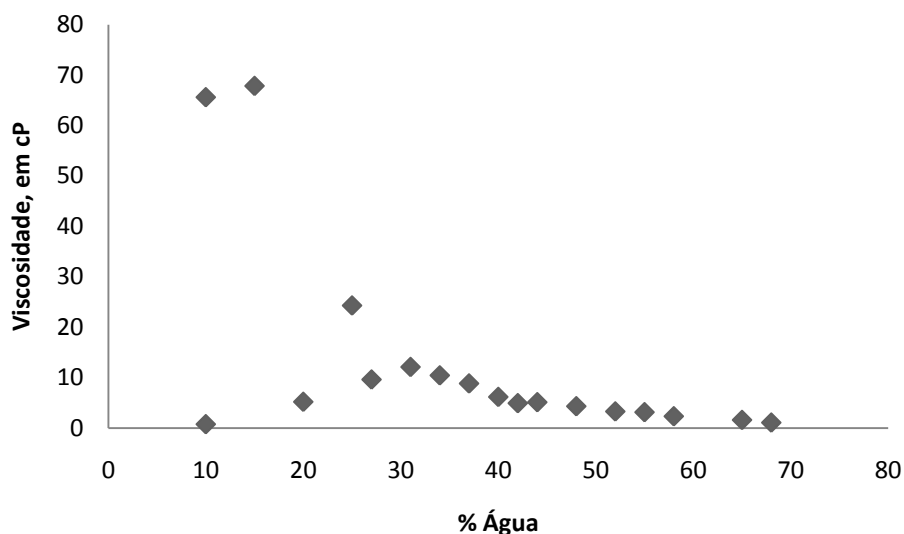


FIGURA 58. COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE NO ENSAIO 5 DA ETAPA II.

Quanto à estabilidade, todas as amostras apresentaram-se estáveis por pelo menos 72 horas.

De uma forma geral, os valores de viscosidade com este método atingiram valores um pouco menores do que do Ensaio 4. O fornecimento de energia ocasionado pelo ultrassom e o aumento da temperatura que o procedimento ocasiona podem ser justificativas para este efeito. Logo, a redução verificada se torna menor, uma ordem de grandeza aos 37% de água na emulsão. Sendo a última amostra analisada com 68% de água e viscosidade de 1,09 cP.

Comparadas com os valores do Ensaio 4, nota-se um aumento no valor das gotículas quando se aplica a energia do Ultrassom. Alguns valores do diâmetro médio das gotículas são mostrados na Tabela 36, assim como as fotos utilizadas (Figura 62). Observa-se que quanto maior a porcentagem de água na emulsão, menor se tornava o diâmetro das gotas. Segue também os valores de viscosidades encontrados ao longo do ensaio (Tabela 37).

TABELA 35. VALORES DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE SAUTER, EM μm . ENSAIO 5- ETAPA II.

% Água	DS, μm
27	15
42	14,7
55	11,4
68	3,8

TABELA 36. VALORES DE VISCOSIDADE ENCONTRADOS PARA AS EMULSÕES DO ENSAIO 5 - ETAPA II.

% Água	Viscosidade, em cP
15	67,86
20	5,21
25	24,31
27	9,63
31	12,12
34	10,45
37	8,85
40	6,18
42	4,94

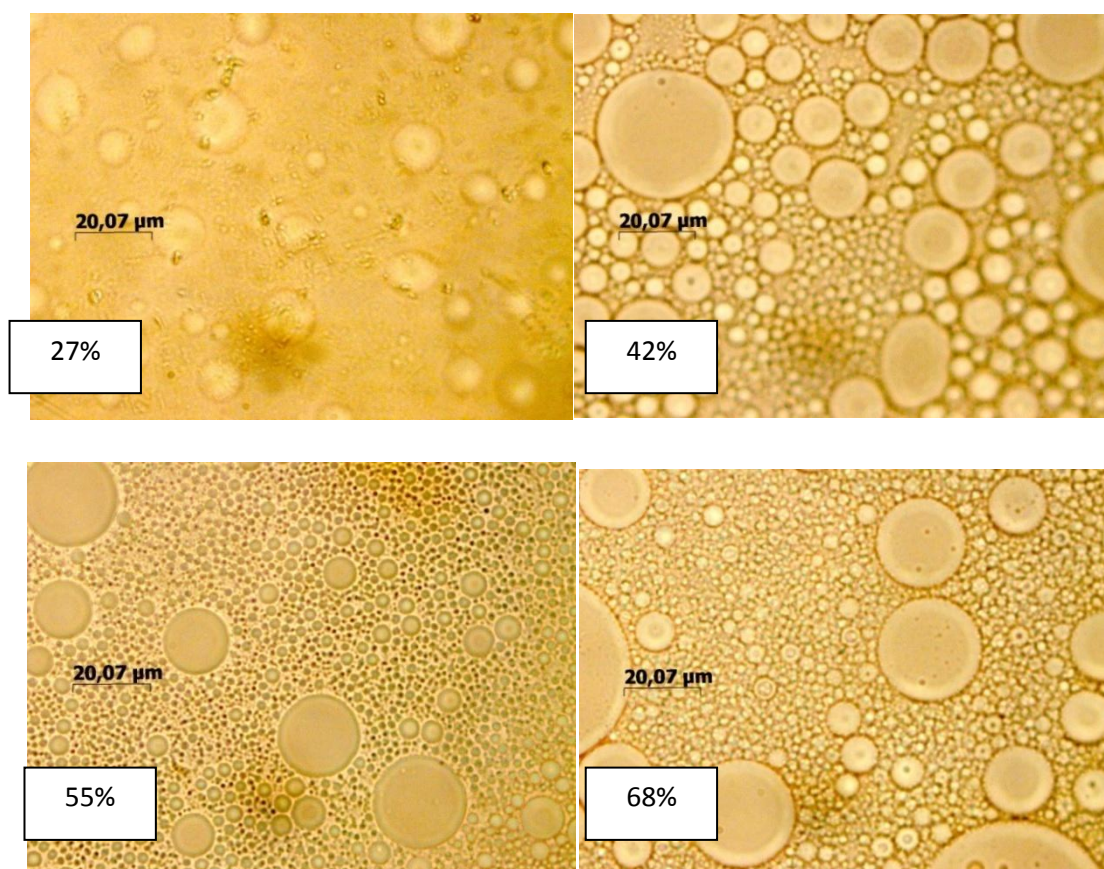


FIGURA 59. FOTOS DAS EMULSÕES EM QUE SE AVALIOU O DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER, CADA FOTO CONTÉM O VALOR DA FRAÇÃO DE ÁGUA DA IMAGEM- ENSAIO 5.

Para resumir os resultados referentes à viscosidade das emulsões, organizou-se as respostas diretas na Tabela 38.

Verificou-se que a menor viscosidade ocorre na mesma fração de água, seja com aplicação somente da bomba ou bomba e ultrassom, porém os valores absolutos das viscosidades das emulsões sujeitas a Ultrassom com perturbação se mostraram mais baixos.

TABELA 37. RESPOSTAS REFERENTES À VISCOSIDADE DAS EMULSÕES DE TODOS OS ENSAIOS DA ETAPA II.

Ensaio	Bomba	Ultrassom	Perturbação	Ponto de Menor Viscosidade/ Fração de Água
Branco 1	Sim	Não	Nenhuma	N/A
Branco 2	Sim	Sim	Nenhuma	N/A
1	Sim	Sim	Adição Água	60%
2	Sim	Não	Adição Óleo	40%
3	Sim	Sim	Adição Óleo	40%
4	Sim	Não	Adição Água	60%
5	Sim	Sim	Adição Água	60%

5. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho demonstrou-se a inversão catastrófica de emulsões de petróleo sintético, de A/O em O/A com diferentes temperaturas, com tensoativo hidrofílico e lipofílico, óleos com caráter mais aromático ou mais parafínico, além disto, a emulsificação foi realizada tanto em processo batelada quanto em contínuo.

Para este estudo empregou-se uma concentração mássica de tensoativo de 2%, esta porcentagem se mostrou adequada aos experimentos, quando comparada a outras concentrações testadas. No caso do petróleo natural, o teor de asfaltenos, o tensoativo, varia de 0,2% a 10%. As emulsões tiveram boa estabilidade e possibilitaram as análises necessárias. Da mesma forma, os tensoativos mais adequados para o petróleo modelou utilizado foram o Span60 e Tween 80, lipofílico e hidrofílico, respectivamente.

Com estes testes de escolha do tensoativo e sua concentração observou-se que mesmo acima da CMC, os tensoativos podem não tornar uma emulsão estável. Acredita-se que exista um máximo, ou seja, após este ponto não haja mais mudança na estabilidade. Isto foi verificado por outros autores, a exemplo de Li et al, 2010.

Quando testados diferentes métodos de emulsificação, obteve-se como resultado, os melhores em vista da estabilidade da emulsão, como sendo a Emulsificação Direta, representado como Método I neste trabalho, e o Método III, sendo este de Emulsificação Dinâmica. Durante o Método II, quando se adiciona água no óleo sob agitação, não se obteve emulsões estáveis, impossibilitando o seu uso no estudo.

Realizado o Planejamento Experimental, no processo em batelada, fizeram-se as seguintes verificações:

- O tensoativo hidrofílico favorece a inversão de fases, para O/A, esta verificação era esperada. Tensoativos com alto valor de HLB são favoráveis a emulsões de óleo em água. Este comportamento pode ser explicado através do HLD, no caso do

Tween 80, este apresenta $HLD < 0$, ou seja, forma micelas na água e estabiliza emulsões do tipo O/A;

- Verificou-se também que as emulsões com utilização do Tween 80, tensoativo hidrofílico, não sofreu intervenção da temperatura no ponto de inversão, sendo esta mais baixa ou mais alta;

- Quando se compara temperaturas diferentes, o tensoativo lipofílico trouxe melhores respostas quanto ao ponto de inversão, quando em temperaturas menores. Na temperatura de 30°C, a fração de água para inverter as fases da emulsão foi maior. Pode-se dizer que a temperaturas menores, o tensoativo hidrofóbico se aproxima do comportamento do Tween 80;

- Obteve-se redução de até três ordens de grandeza da viscosidade das emulsões quando se aplicou tensoativo Span 60 e Tween 80;

- Obteve-se redução de até duas ordens de grandeza na viscosidade quando se aplicou o Tween 80;

- Quanto à microscopia das emulsões, observou-se o comportamento de redução do tamanho das gotículas no ponto de inversão, juntamente com um pico na viscosidade. Após este ponto, elas invertem e diminuem a sua viscosidade. Tal observação foi feita em todos os ensaios feitos com Tween 80. Com Span 60 só foi visualizado a 10°C. Nos demais casos, o ponto de inversão obteve o menor diâmetro de gotas e também a menor viscosidade;

- Diante da análise estatística dos experimentos, reafirmaram-se as tendências observadas, quanto mais alta a temperatura mais tardio é o ponto de inversão, independente do caráter do óleo e quanto mais baixo o HLB mais tardia é inversão de fases. Na análise de significância, apenas o caráter do tensoativo se mostrou influente.

- Nos testes aplicados em processo contínuo verificou-se primeiramente que, a bomba e o ultrassom inferem no sistema em graus diferentes, tais verificações podem ser mostradas através da variação do diâmetro médio das gotas. O Ultrassom tornou as gotas da emulsão maiores do que quando o fluido passa apenas pela bomba, de 100 a 200% superior. Além disto, a temperatura das

emulsões com Ultrassom foi 50% a 150% maior, o que pode justificar o aumento do tamanho das gotas. O comportamento da viscosidade não foi o esperado, ao passar pelo dispersor ultrassônico esta aumentou até 150%.

- Ao repetir o Ensaio 1 da Etapa I (óleo predominante parafínico com tensoativo hidrofílico), em sistema contínuo, houve redução da viscosidade de uma ordem de grandeza e o ponto de inversão também aconteceu aos 30% de água.

- Aplicando-se ao sistema contínuo a inversão catastrófica “pura” (Método II), conseguiu-se redução de uma ordem de grandeza com a emulsão inversa.

Com base nos experimentos realizados, principalmente, em batelada, muitas informações puderam ser extraídas quanto ao comportamento das emulsões em torno do ponto de inversão. O sistema contínuo ainda necessita de mais estudo, porém já se prevê uma aplicabilidade em determinadas condições. Por fim, foram verificadas as influências da fração de água necessária para inversão de fases e a sua possibilidade em processo contínuo.

Como sugestões para trabalhos futuros, destacam-se os seguintes itens:

- Utilização de petróleos testes realizados;
- Foco em aplicação da inversão de fases em processo contínuo;
- Estudo da viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. UFV - 3ª Edição. Viçosa, MG, 2004.
- AULTON, M.E. **Pharmaceutics: The Science of Dosage Form Design**, Churchill Livingstone, New York, p. 290–292, 1995.
- BANNWART, A.C; **Modeling aspects of oil–water core–annular flows**. J. Pet. Sci. Eng. v. 32, p. 27–143, 2001
- BRADLEY, H., B. **Petroleum Engineering Handbook**, Third Printing, Society of Petroleum Engineers Richardson, TX, U.S.A, 2001.
- BOUCHAMA, F.; AUTIN, A.J.E.; KOPER, G.J.M.; VAN AKEN, G.A. **On the mechanism of catastrophic phase inversion in emulsions**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.231, p.11-17, 2003.
- BROOKS B.W., RICHMOND H.N., **Dynamics of liquid-liquid phase inversion using non-ionic surfactants**, Colloids Surf., 58, 1991, pp. 131.
- CALDERON, F. L., BIBETTE, J., SCHMITT, V. **Emulsion Science Basic Principles** 2ª Edição, Springer, 2007.
- DALTIN, Decio. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. Editora Blucher. São Paulo. 2012.
- EVDOKIMOV, IGOR N.; EFIMOV, YAROSLAV O.; LOSEV, ALEKSANDR P. ; NOVIKOV, MIKHAIL A. **Morphological Transformations of Native Petroleum Emulsions**. I. Viscosity Studies. *Langmuir*, v. 24 (14), p. 7124–7131, 2008.
- FARIAS, ROBSON FERNANDES DE.; **Introdução à Química do Petróleo**. Editora Ciência Moderna. Rio de Janeiro, RJ. 2008.
- FERNANDEZ, P., ANDRE V., RIEGER, J., KUHNLE A., **Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion**, Colloids Surf. A 251 (2004) 53–58.
- FORGIARINI, A. ESQUENA, J., GONZALEZ, C., SOLANS C. **Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature**, *Langmuir* 17 (2001) 2076–2083.
- GILCRIST, A.; DYSTER, K. N.; MOORE, I. P. T.; NIENOW, A. W.; CARPENTER, K. J. **Delayed phase inversion in liquid- liquid dispersions**. *ChemEngSci*, v. 44, p. 2381- 2384, 1989.
- GROENEWEG, F; AGTEROF, W. G. M; JAEGER, P; JANSSEN, J. J. M., J; WIERINGA, A; KLAHN, J. K. **On the mechanism of the inversion of emulsions**. *Ind. Eng. Chem. Res* v.76, p. 55-63, 1998.
- GULLAPALLI, R.P, SHETH, B.B. **Influence of an optimized non-ionic emulsifier blend on properties of oil-in-water emulsions**. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* v. 48, p 233–238, 1998.

HUNTER, R. J. **Introduction to Modern Colloid Science**. Oxford University Press, New York. 1992.

JOSEPH, D. D., BAI, R., MATA, C., SURY, K., GRANT, C. **Self-lubricated Transport of Bitumen Froth**, Journal of Fluid Mechanics V. 386, p. 127-148, 1999.

KOKAL, S. **Crude oil emulsion: A state of art review**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 77497. Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.

KUMAR, S. **On phase inversion characteristics of stirred dispersions**. Chem Eng Sci, v. 51; p. 831-834, 1996.

LANGEVIN, D., POTEAU, S., HENAUT, I., ARGILLIER, J.F. **Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation**. Oil Gas Sci. Technol. v. 59, p. 511–521, 2004.

LEAL-CALDERON, F.; SCHMITT, V.; BIBETTE J. **Emulsion Science: Basics Principles**. 2nd ed. New York: Springer, 2007.

LEBONHEUR, V.; WLAKER, K.; LI, L. S.; HUGGINS, K. E.; KESER, M.; ARMSTUTZ, A. Supramolecular materials: Self-organized nanostructures. Science, v. 276 no. 5311 p. 384-389, 1997.

LEE, R. F. **Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions**. Spill Science & Technology Bulletin, v. 5, n. 2, p. 117-126, 1999.

LI, CAIFU; MEI, ZHEN; LIU, QIAN; WANG, JUN; XU, JIAN; SUN, DEJUN. **Formation and properties of paraffin wax submicron emulsions prepared by the emulsion inversion point method**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 356, p. 71–77, 2011.

LIU, G. XU, X., GAO, J. **Study on the Compatibility of Asphaltic Crude Oil with the Electric Desalting Demulsifiers**. Research Institute of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology. In: Energy & Fuels 2003, 17 p. 543-548.

LISSANT, K. J. **The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions**. J. Colloid Interface Sci., v. 22, p. 462–468, 1966.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos – Ênfase na Indústria de Petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro. 2002.

MAIA FILHO, DILSON DA COSTA. **Efeito do Envelhecimento Sobre as Características de Emulsões de Petróleo do Tipo Água em Óleo**. Dissertação de Mestrado. Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MARSZAL, L. **HLB of Nonionic Surfactants: PIT and EPI methods**, In: SCHICK, M.J. Surfactant Science Series, Nonionic Surfactants - Physical Chemistry. New York: Marcel Dekker Inc. (Ed.), 1987. V.23, p. 493-547.

MAIA FILHO, DILSON DA C. **Envelhecimento de emulsões de petróleo do tipo água em óleo**. Dissertação de Mestrado. Ciência e Tecnologia de Polímeros. Engenharia de Materiais e Metalúrgica. UFRJ, 2010.

MCLEAN, JOSEPH D; KILPATRICK, PETER K. **Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions**. Journal of Colloid and Interface Science, 189, p. 242-253, 1997a.

MERRYWEATHER, L. M. **Dictionary of Food Science and Technology**. Oxford: Blackwell Publishing, 2005.

McCLEMENTS, D. J. **Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques**. New York: CRC Press, 1999.

McCLEMENTS, David Julian. **Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability**. Critical Reviews in Food Science and STUPP, S. I.;

MINATTI, E.; ZANETTE, D.; Colloids Surf B, v. 113, p. 237, 1996.

MORRISON, I. D; ROSS, S. **Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams**. New York: Wiley, 2002.

NUNES, VALENTIM, M.B. **Química das Superfícies e Interfaces – Emulsões**. Departamento de Engenharia Química e do Ambiente- Instituto Politécnico de Tamar. 2009.

OLIVEIRA MONTE, A. D. M. **Estudo da interação do dodecanotiol e do ácido hexanóico com o cobre e sua influencia na degradação do óleo diesel**. Tese de Doutorado em Química Inorgânica- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

OSTERTAG, F., WEISS, J., MCCLEMENTS, D.V. **Low-energy formation of edible nanoemulsions: Factors influencing droplet size produced by emulsion phase inversion**. Biopolymers and Colloids Research Laboratory, Department of Food Science, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003, USA

PACHECO, Viviane Fagundes. **Desestabilização de emulsões de petróleo: avaliação da influência do meio**. Dissertação de Mestrado - Ciência e Tecnologia e Polímeros– Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PARUTA-TUAREZ, EMILIO; SADTLER, VERONIQUE; MARCHAL, PHILIPPE; CHOPLIN, LIONEL; SALAGER, J.L. **Making Use of the Formulation-Composition Map To Prepare Highly Concentrated Emulsions with Particular Rheological Properties**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 50 (4), p. 2380–2387, 2011.

PAULIN, BRUNO. **Balanço Populacional Aplicado ao Estudo da desemulsificação de petróleo e água em separador gravitacional**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química Universidade Federal do Paraná, 2013.

PEDRO, R., “**Reologia aplicada a produtos cosméticos**”, Curso de Cosmetologia Express, Racine, São Paulo, 2000.

PERRONE, R. C. **Introdução à refinação de petróleo**. Rio de Janeiro: CENAP – Petrobrás, 1965.

PRINCEN, H. M. **Highly concentrated emulsions**. I. Cylindrical systems. J. Colloid Interface Sci., v. 71, p. 55–66, 1979.

RIZZATI, I.M.; ZANETTED. R.; MELLOL.C. **Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de tensoativos: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química**. Departamento de Química. UFSC. 2009.

RIMMER, D.P., GREGOLI, A.A., HAMSHAR, J.A., YILDIRIM, E.I., 1992. **Pipeline emulsion transport for heavy oils**. In: Schramm, L.L. **Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. American Chemical Society, Washington, DC.

RONDÓN-GONZALEZ, MARIANNA; SADTLER, VEÉRONIQUE; CHOPLIN, LIONEL; SALAGER, JEAN-LOUS. **Emulsion inversion from abnormal to normal morphology by continuous stirring without internal phase addition. Effect of surfactant mixture fractionation at extreme water-oil ratio**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 288, p.151-157, 2006

RONDÓN-GONZALEZ, MARIANNA ; VEÉRONIQUE; CHOPLIN, LIONEL; SALAGER, JEAN-LOUS; MADARIAGA, L.F.; MÁRQUEZ, L. **Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. Effect of the phase viscosity on the inversion produced by continuous stirring**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46 (11), p. 3595–3601, 2006

RØNNINGSEN, H. P. **Correlations for Predicting Viscosity of W/O Emulsions Based on North Sea Crude Oils**, Symp. Oil Field ChemSPE 28968, 1995.

SALAGER, J.L. **Emulsion Phase Inversion Phenomena**. In: Sjöblom, J. **Emulsion and Emulsion Stability**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

SALAGER, J. L., BRICEÑO, M. A., BRANCHO, C. L. **Heavy Hydrocarbon Emulsions Making use of the State Of-Art in Formulation Engineering**, Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Cap. 20 p. 455-495, 2001.

SALAGER, J. L. **Teoria de Emulsões e sua Aplicação na Indústria do Petróleo**. Rio de Janeiro: CENPES, 1986.

SANTOS, RONALDO GONÇALVES DOS; BANNWART, ANTONIO CARLOS; BRICEN , MARIA ISABEL ; LOHD, WATSON. **Physico-chemical properties of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by mixtures of ionic and non-ionic ethoxylatednonylphenol surfactants and medium chain alcohols**. Chemical Engineering Research and Design, v.7, p. 957-967, 2011.

SCHRAMM, LAURIER L. **Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. American Chemical Society, Washigton, DC, 1992.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry**. 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

SHERMAN, P. **Industrial rheology**. Academic Press, London: 1999.

SILVA, F.; PENA, A.; MINANA-PEREZA, M.; SALAGER, J.L. **Dynamic inversion hysteresis of emulsions containing anionic surfactants**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 132, p. 221-227, 1998.

SILVA, A. L. F. da. et al. **Processamento primário do petróleo**. Universidade Petrobras, Escola de Ciências e Tecnologias, ed. Rosana Kunert, Rio de Janeiro, RJ-Brasil, 2007.

SOUZA, TRONER ASSENHEIMER DE. **Inversão de Emulsões de Petróleo usando Partículas Sólidas**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química Universidade Federal do Paraná, 2009.

SUSLICK, S.B., SCHIOZER, D.J., NEPOMUCENO, F., FURTADO, R., 2003. **Forecasting the development of heavy-oil reserves in ultra-deep waters using technological risk models**. In: Proceedings of the SPE Hydrocarbon Economics and Evaluation Symposium, Dallas, TX, USA.

TABILO-MUNIZAGA, G; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Rheology for the food industry**. Journal of Food Engineering, v. 67, p. 147-156, 2005.

THAKUR, R, K.; AUBRY, J.M.; DELAPLACE, G.; VILLETTE, C. **Spectrophotometric method associated with formulation scans for application of hydrophilic-lipophilic deviation concept in food emulsions**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 301, p. 469-474, 2008a.

THAKUR, R, K. et al. **Spectrophotometric method associated with formulation scans for application of hydrophilic-lipophilic deviation concept in food emulsions**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 301, p. 469-474, 2007a.

THAKUR, R, K. **Dynamic emulsification and catastrophic phase inversion of lecithin-based emulsions**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 315, p.285-293, 2008.

TREVISAN, O.V.; LISBOA, A.C.L.; FRANÇA, F.A.; TRINDADE, W. **Oil production in offshore fields: an overview of the Brazilian technology development program**. TERRÆ 6(1).p. 21-29, 2009

TYRODE, E; MIRA, ISABEL; ZAMBRANO, NOELIA; RONDÓN-GONZALEZ, MARIANNA; MÁRQUEZ, L; SALAGER, JEAN-LOUIS. **Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. Conditions for triggering the dynamic inversion and application to industrial processes**. Ind. Eng. Chem. Res., v.42 (19), p 4311–4318, 2003.

VAESSEN, G. E. J; STEIN, H. N. **The Applicability of Catastrophe Theory to Emulsion Phase Inversion**. Journal of Colloid and Interface Science. v. 178, p. 378-387, 1995.

VAESSEN , V.G.J., STEIN, H.N., **Proceeding of the First World Congress on Emulsion**, vol. 1, CongresMondial de l'Emulsion, Paris, 1993, Paper no. 1-30-102.

YAMAMOTO, C.I. **Palestra: Reflexões sobre combustíveis e bicom bustíveis**, em 18 de outubro de 2013. UFPR.

ZAMBRANO, N. et al. **Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 1. Effect of the Water-to-Oil Ratio Rate of Change on the Dynamic Inversion Frontier**. IndEngChem Res. v. 42, p. 57-61, 2003.

ZÜGE, LUANA C.B. **Estudo da inversão catastrófica e Transicional de Emulsões de Óleo de soja com diferentes tensoativos**.Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, UFPR, 2012.